

**Die Adsorption von Dispersionspartikeln und
Schutzkolloiden an Oberflächen von Zementphasen
und Phasen der Zusatzstoffe**

Dissertation zur Erlangung des akademischen Grades
Doktor-Ingenieur (Dr.-Ing.)

an der Fakultät Bauingenieurwesen
der Bauhaus-Universität Weimar

vorgelegt von

Ulrike Schirmer (M. Sc.)

Geboren am 02. Februar 1984 in Ueckermünde

Gutachter: Prof. Dr.-Ing. Andrea Osburg
Prof. Dr. rer. nat. Bernhard Middendorf
Prof. Dr. rer. nat. Dietmar Stephan

Tag der Disputation: 26. Januar 2018

Danksagung

Die vorliegende Arbeit entstand während meiner Tätigkeit als wissenschaftliche Mitarbeiterin am F. A. Finger-Institut für Baustoffkunde an der Bauhaus-Universität Weimar, im Zeitraum von September 2011 bis Oktober 2016. Die Ergebnisse basieren auf Untersuchungen, die im Rahmen eines Kooperationsprojektes von der Wacker Chemie AG Burghausen gefördert wurden.

Mein besonderer Dank gilt meiner Mentorin, Frau Prof. Dr.-Ing. Andrea Osburg, für ihre Bereitschaft, das Dissertationsvorhaben zu betreuen, mich fachlich zu unterstützen und mit unzähligen wertvollen Ratschlägen maßgeblich zum Gelingen der Arbeit beizutragen. Gleichermäßen bedanke ich mich bei Herrn Dr. Ingo Müller für das Interesse und die ständige Diskussionsbereitschaft, ebenso wie bei den Mitarbeitern der Wacker Chemie AG, deren konstruktive Kritik die Arbeit ein ums andere Mal voran gebracht hat.

Prof. Middendorf danke ich für die Möglichkeit, auch an der Universität Kassel Untersuchungen durchführen zu können. Seinem Mitarbeiter, Christoph Glotzbach, möchte ich für die Heranführung an bestimmte Methoden und die fachlich interessanten Gespräche danken.

Des Weiteren gilt mein Dank den Mitarbeitern des F. A. Finger-Institutes für Baustoffkunde, die mich entweder durch fachliche Diskussionen oder durch die praktische Durchführung der Experimente unterstützt haben. An dieser Stelle sei allen voran Frau Rebecca Saalfeld genannt, die in allen Stadien der Bearbeitung eine verlässliche Größe war. Frau Maaßen und Frau Bohne sei für die zahlreichen chemischen Analysen, der z. T. „widerspenstigen“ Proben gedankt. Herrn Christian Matthes möchte ich für die Geduld am Rasterelektronenmikroskop danken, ebenso wie Herrn Dr. Möser und Frau Dr. Rößler. Den Kollegen der ehemaligen Professur „Polymere Werkstoffe“ sei für das freundschaftliche Miteinander gedankt, allen voran Franziska Vogt, die freundlicherweise das Korrekturlesen der Arbeit übernommen hat.

Der größte Dank gebührt jedoch meiner Familie, die mir in allen Lebenslagen immer die wichtigste Stütze war und zusammen mit meinem Freund Tom insbesondere auf der Zielgeraden für ausreichend Motivation gesorgt hat. Dank eurer Geduld und Unterstützung war dieses Vorhaben von Erfolg gekrönt.

Weimar, Januar 2017

Ulrike Schirmer

INHALTSVERZEICHNIS

INHALTSVERZEICHNIS	I
VERZEICHNIS VERWENDETER ABKÜRZUNGEN UND SYMBOLE	IV
1 EINLEITUNG.....	7
2 ZIELE UND WISSENSCHAFTLICHER RAHMEN	8
3 STAND DER KENNTNISSE	10
3.1 SUSPENSIONEN	10
3.1.1 WECHSELWIRKUNGSKRÄFTE	10
3.1.2 ELEKTRISCHE DOPPELSCHICHT	13
3.2 POLYMERE SYSTEME	15
3.2.1 POLYMERDISPERSIONEN.....	15
3.2.1.1 HERSTELLUNG.....	16
3.2.1.2 EIGENSCHAFTEN	19
3.2.2 AUSGEWÄHLTE COPOLYMERE UND SCHUTZKOLLOIDE.....	24
3.2.2.1 VINYLACETAT/ETHYLEN	24
3.2.2.2 VINYLCHLORID/ETHYLEN.....	25
3.2.2.3 STYREN/ACRYLAT	25
3.2.3 POLYVINYALKOHOL	26
3.2.3.1 HERSTELLUNG.....	26
3.2.3.2 EIGENSCHAFTEN	27
3.2.3.3 VERWENDUNG.....	28
3.3 ZEMENTÄRE SYSTEME	29
3.3.1 HYDRATATION DER CALCIUMSILICATE.....	30
3.3.2 HYDRATATION DER CALCIUMALUMINATE	31
3.3.3 PORENLÖSUNG.....	32
3.4 MIKROSTRUKTURAUSBILDUNG IN KUNSTSTOFFMODIFIZIERTEN MÖRTELN UND BETONEN	34
3.4.1 EINFLUSS VON POLYMEREN SYSTEMEN AUF DIE ZEMENTHYDRATATION.....	37
3.4.2 ADSORPTION VON POLYMERPARTIKELN UND SCHUTZKOLLOIDEN.....	39
3.4.3 ERFASSUNG INTERPARTIKULÄRER UND INTERMOLEKULARER WECHSELWIRKUNGEN MITTELS MESSUNG DES ZETAPOTENTIALS	45
3.4.3.1 DIE MESSGRÖÖE	45
3.4.3.2 UNTERSUCHUNGEN MODIFIZIERTER ZEMENTLEIME	47
3.4.4 FILMBILDUNG VON POLYMERDISPERSIONEN IM ZEMENTÄREN SYSTEM	50
3.4.5 KOMPLEXIERUNG VON CALCIUMIONEN DER ZEMENTPORENΛÖSUNG.....	52

3.5	STRUKTURIERUNG DER ARBEIT	53
4	EIGENSCHAFTEN DER AUSGANGSSTOFFE UND UNTERSUCHUNGEN ZUM HYDRATATIONSVERLAUF	55
4.1	METHODEN ZUR CHARAKTERISIERUNG DER AUSGANGSKOMPONENTEN	55
4.1.1	LASERGRANULOMETRIE	55
4.1.2	RÖNTGENDIFFRAKTOMETRIE	55
4.1.3	ANALYSE DER ZEMENTLEIMPORENÖSUNG MITTELS OPTISCHER EMISSIONSSPEKTROMETRIE	56
4.1.4	DIFFERENTIAL SCANNING CALORIMETRY	56
4.1.5	INFRAROT-SPEKTROSKOPIE	56
4.1.6	LADUNGSMENGE UND STRÖMUNGSPOTENTIAL MITTELS PARTICLE CHARGE DETECTOR (PCD)	57
4.2	AUSGANGSKOMPONENTEN.....	58
4.2.1	MINERALISCHE AUSGANGSKOMPONENTEN	58
4.2.1.1	ZEMENT / ZEMENTLEIM	58
4.2.1.2	KLINKERPHASEN.....	60
4.2.1.3	GESTEINSMEHLE	62
4.2.2	POLYMERDISPERSIONEN UND SCHUTZKOLLOIDE.....	63
4.3	PROBENHERSTELLUNG UND PROBENBEZEICHNUNGEN.....	71
4.4	METHODEN ZUR CHARAKTERISIERUNG DES HYDRATATIONSVERLAUFS .	73
4.4.1	DIFFERENTIALKALORIMETRIE.....	73
4.4.2	ERSTARRUNGSZEITEN	74
4.4.3	ULTRASCHALLLAUFZEIT	74
4.4.4	VISKOSITÄT	74
4.5	EINFLUSS DER POLYMERE AUF DEN HYDRATATIONSVERLAUF.....	75
4.5.1	DIFFERENTIALKALORIMETRIE.....	75
4.5.2	ERSTARRUNGSZEITEN	82
4.5.3	MESSUNG DER ULTRASCHALLLAUFZEIT	84
4.5.4	VISKOSITÄT	89
4.5.5	ZUSAMMENFASSUNG ZUM HYDRATATIONSVERLAUF	90
5	INTERAKTIONEN VON POLYMERDISPERSIONEN UND SCHUTZKOLLOIDEN MIT ZEMENT, KLINKERPHASEN UND PHASEN DER ZUSATZSTOFFE	93
5.1	EINLEITUNG.....	93
5.2	METHODEN UND PROBENPRÄPARATION.....	93
5.2.1	ELEKTROAKUSTISCHE BESTIMMUNG DES ZETAPOTENTIALS.....	93
5.2.1.1	MESSPRINZIP	93

5.2.1.2	DURCHFÜHRUNG	94
5.2.2	LADUNGSMENGE UND STRÖMUNGSPOTENTIAL.....	97
5.2.3	ICP-OES-ANALYSE DER ZEMENTLEIMPORENLÖSUNG	97
5.2.4	SPEKTRALPHOTOMETRIE	97
5.2.4.1	PROBENPRÄPARATION SPEKTRALPHOTOMETRIE.....	98
5.2.4.2	ERSTELLUNG DER KALIBRIERKURVEN	99
5.2.4.3	BERECHNUNG DES ADSORPTIONSGRADES	99
5.3	ERGEBNISSE UND DISKUSSION	100
5.3.1	ZETAPOTENTIAL.....	100
5.3.1.1	ZETAPOTENTIALE DER AUSGANGSSTOFFE	100
5.3.1.2	TITRATIONSEXPERIMENTE.....	108
5.3.2	LADUNGSDICHTE UND STRÖMUNGSPOTENTIAL	124
5.3.3	ANALYSE DER ZEMENTLEIMPORENLÖSUNG.....	133
5.3.4	SPEKTRALPHOTOMETRIE	142
5.3.4.1	KALIBRIERKURVEN DER DISPERSIONEN	143
5.3.4.2	QUANTIFIZIERUNG DER ADSORPTION.....	145
5.3.5	ZUSAMMENFASSUNG DER ADSORPTIONSUNTERSUCHUNGEN.....	159
6	MIKROSTRUKTUR DES POLYMERMODIFIZIERTEN ZEMENTES	163
6.1	EINLEITUNG	163
6.2	MATERIALIEN	163
6.3	METHODEN UND PROBENPRÄPARATION.....	163
6.3.1	CRYO SCANNING ELECTRON MICROSCOPY	163
6.3.2	ENVIRONMENTAL SCANNING ELECTRON MICROSCOPY - ESEM.....	165
6.4	ERGEBNISSE UND DISKUSSION	165
6.4.1	FILMBILDUNG DER VAC/E-POLYMERE IM ZEMENTLEIM	165
6.4.2	ZUSAMMENFASSUNG DER UNTERSUCHUNGEN ZUR MIKROSTRUKTUR VAC/E-MODIFIZIERTER ZEMENTLEIME	173
7	RESÜMEE.....	176
	QUELLENVERZEICHNIS	VIII
	ANHANG	XV
	EHRENWÖRTLICHE ERKLÄRUNG ZU MEINER DISSERTATION	XLIX

VERZEICHNIS VERWENDETER ABKÜRZUNGEN UND SYMBOLE

Abkürzungen der Zementchemie

A	Aluminiumoxid Al_2O_3
C	Calciumoxid CaO
C_3A	Tricalciumaluminat $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$
C_4AF	Calciumaluminatferrit $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$
C_2S	Belit $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$
C_3S	Alit $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$
CAH	Calciumaluminathydrat variable Zusammensetzung
CSH	Calciumsilicathydrat variable Zusammensetzung
CH	Portlandit $\text{Ca}(\text{OH})_2$
F	Eisenoxid Fe_2O_3
H	Wasser H_2O
S	Siliziumdioxid SiO_2
$\bar{\text{S}}$	Sulfat SO_4^{-2}

Abkürzungen der Polymerchemie

FITC	Fluorescein-5-Isothiocyanat Isomer 1
HEC	Hydroxyethylcellulose
MC	Methylcellulose
PCE	Polycarboxylatether
PVAA	Polyvinylalkoholacetat
PVOH, PVA, PVAL	Polyvinylalkohol
SA	Styren/Acrylat
SBR	Styren-Butadien-Rubber
VAc/E, EVA	Vinylacetat/Ethylen
VA/VeoVa	Vinylacetat-Vinylcarboxylat
VCE	Vinylchlorid/Ethylen

Abkürzungen Messmethoden

ATR	Abgeschwächte Totalreflexion (attenuated total reflection)
CT	Computertomographie
DTA	Differenzthermoanalyse
DSC	Differential Scanning Calorimetrie
ESEM- FEG	Field-Emission Environmental Scanning Electron Microscope
FT-IR	Fourier-Transform-Infrarotspektroskopie
GSED	Gaseous Secondary Electron Detector
NMR	Kernresonanzspektroskopie (Nuclear magnetic resonance)
PCD	Particle Charge Detector
SEM	Scanning Electron Microscope
TGA	Thermogravimetrie (Thermogravimetric Analysis)
TOC	Gesamter organischer Kohlenstoff-Gehalt (Total Organic Carbon)
XRD	Röntgendiffraktometrie

Formelzeichen (Lateinische Buchstaben)

a	[m]	Partikelradius kolloidaler Teilchen
c	[mol/l]	Konzentration
KMK (CMC)	[mol/l]	Kritische Mizellbildungskonzentration
CVI bzw. IVI	[mV $\sqrt{s/g}$]	Kolloidaler bzw. ionodaler Vibrationsstrom
d	[m]	Abstand (distance)
Du	[-]	Dukhinzahl
E	[N/mm ²]	Elastizitätsmodul
E	[-]	Extinktion
F	[%]	Verhältnis molarer Anteile Monomere in Reaktionsmischung
f	[%]	Verhältnis der Monomerbausteine im Copolymer
H	[m]	Abstand kolloidaler Teilchen (von Oberfläche zu Oberfläche)
h	[m]	Höhe
HW	[J/g]	Hydratationswärme
I	[mol/l]	Ionenstärke
K	[S/m]	Leitfähigkeit
l	[m]	Länge
M	[g/mol]	molare Masse
m	[kg]	Masse
MFT	[°C]	Mindestfilmbildungstemperatur
n	[Mol]	Stoffmenge
n	[-]	Ordnung der Reflexion (XRD)
n	[min ⁻¹]	Umdrehungszahl
p	[Pa]	Druck
Q	[C]	Ladung
R	[m]	Abstand kolloidaler Teilchen (von Mittelpunkt zu Mittelpunkt)
r	[-]	Copolymerisationsparameter
r. LF	[%]	Relative Luftfeuchte
RT	[J/mol]	Thermische Energie
T	[°C] od. [K]	Temperatur
T _G	[°C]	Glasübergangstemperatur
V _A , V _R	[J] od. [V]	Attraktive und Repulsive Kräfte
V _T	[J] od. [V]	Gesamtwechselwirkungspotential
WR	[J/gh]	Wärmerate
x	[m]	Dicke der diffusen Schicht
x _m	[m]	Mittlerer Partikeldurchmesser
z	[-]	Ladungszahl, Ionenwertigkeit
ø	[m]	Durchmesser

Formelzeichen (Griechische Buchstaben)

ε	[As/Vm]	Dielektrizitätskonstante, Permittivität
ε	[l/mol·cm]	molarer Extinktionskoeffizient
ζ	[mV]	Zetapotential
η	[kg/ms]	Viskosität
θ	[°]	Glanzwinkel
κ	[m ⁻¹]	Debye-Hückel-Parameter
λ _d	[m]	DEBYE-Länge

λ	[m]	Wellenlänge
ν	[m ⁻¹]	Wellenzahl
ρ	[g/cm ³]	Dichte
ϕ	[%]	Volumenanteil der Partikel einer Suspension
Ψ	[mV]	Potential
ω	[1/s]	Kreisfrequenz

Konstanten

e	[C]	Elementarladung
F	[As/mol]	FARADAY-Konstante
R	[J/(mol·K)]	Universelle Gaskonstante

Abkürzungen

ATR	abgeschwächtet Totalreflexion (engl.: attenuated total reflection)
bwoc	bezogen auf das Zementgewicht (engl.: by weight of cement)
CEM	Zement
DLVO	DERJAGUIN, LANDAU, VERWEY und OVERBEEK
EB	Erstarrungsbeginn
EE	Erstarrungsende
ePI	Echte Porenlösung
Kat.	Katalysator
KSM	Kalksteinmehl
NA-Zement	Zement mit niedrigem wirksamen Alkaligehalt
PCC	Polymer Cement Concrete oder Polymermodified Cement Concrete
pH	negativer dekadischer Logarithmus der Wasserstoffionenaktivität
p _{PVOH} /z	Polyvinylalkohol/Zement-Wert
p/z	Polymer/Zement-Wert
QM	Quarzmehl
ROI	Region of Interest
sPI	synthetische Porenlösung
VIS	Sichtbares Licht (engl.: visible)
v. Z.	Von Zement
w	Wasser
z	Zement
2D	Zweidimensional
3D	Dreidimensional

Indizes

A	Anziehung (engl.: attraction)
eff	Effektiv
i	Zählindex
m	Medium
n	Zählindex
p	Partikel
R	Repulsion
rel	Relativ
s	Suspension

1 EINLEITUNG

Zur Optimierung von Betonformulierungen, im Hinblick auf die zu erfüllenden bautechnischen oder konstruktiv-funktionellen Anforderungen unserer Zeit, stehen dem planenden Ingenieur zahlreiche Möglichkeiten zur Verfügung. Zur Anpassung der Eigenschaften des Dreistoffsystems Beton an die jeweilige Zielstellung ist neben klassischen Ansätzen, wie der Optimierung des Kornbandes, vor allem der Zusatz verschiedenster petrochemisch hergestellter Additive eine gängige Vorgehensweise. Die Modifizierung zementär gebundener Baustoffe mit polymeren Additiven partikulärer Natur ist insbesondere in der Betoninstandsetzung und bei der Formulierung von Fußbodenspachtelmassen, Fliesenklebstoffen und weiteren Spezialmörteln der Stand der Technik.

Bei diesen sogenannten polymermodifizierten Mörteln oder Betonen (PCC) wird ein Teil des Zementes durch Polymere substituiert, wodurch unterschiedlichste Eigenschaften, wie die Rheologie, die Dichtigkeit des erhärteten Gefüges, ebenso wie die Erhöhung der Beständigkeit gegen chemische Exposition und der Biegezug-, Zug- und Haftzugfestigkeiten eingestellt werden können. Derartige Zusatzmittel stehen dem Anwender in vielfacher Ausführung zur Verfügung und können sowohl in Form von Polymerdispersionen, als auch als redispergierbare Pulver dem zementären System zugegeben werden. In manchen Fällen werden auch wässrige Epoxidharze zur Modifikation verwendet, deren Wirkungsweisen jedoch nicht Gegenstand der folgenden Betrachtungen sein werden.

Die veränderten makroskopischen Eigenschaften des erhärteten Gesamtsystems, die eine Modifizierung mit partikulären Polymeradditiven zur Folge hat, basieren größtenteils auf den interpartikulären Wechselwirkungen dieser Zusätze mit den mineralischen Partikeln innerhalb der wässrigen Suspension. Neben den zementären Partikeln sind es vor allem Zusatzstoffe, wie inerte Gesteinsmehle, die innerhalb der Suspension mit den Polymeren interagieren und somit die Erhärtungsmechanismen und den Prozess der Mikrostrukturausbildung beeinflussen. Hinzu kommen weitere technische Additive, die dem Herstellungsprozess der polymeren Zusatzmittel entstammen. Diese Liste der potentiellen Wechselwirkungspartner lässt sich aufgrund des reaktiven Charakters der Zementpartikel noch um die in der Zementleimporenlösung gelösten Ionen und um die zum jeweiligen Betrachtungszeitpunkt gebildeten Hydratphasen ergänzen. Ebenso sind die suspensionscharakterisierenden Faktoren, wie der Wasser/Feststoff-Wert und der Polymergehalt von zentraler Bedeutung. In Abhängigkeit von der geplanten Anwendung kann sich letzterer in einem weiten Bereich zwischen 5 % bis 20 % bezogen auf den Zement bewegen.

Um tatsächlich maßgeschneiderte und im Idealfall universelle Lösungen für die vom Planer formulierten Anforderungen entwickeln zu können, ist es folglich unabdingbar, die grundlegenden Zusammenhänge und Wechselwirkungsmechanismen zwischen den verschiedenen Komponenten zu erforschen. Zudem macht es die Vielzahl der auf dem Markt erhältlichen polymeren und zementären Systeme erforderlich die produktspezifischen Interaktionen zu berücksichtigen, diese zuverlässig messtechnisch zu erfassen und in den Gesamtkontext einzuordnen.

2 ZIELE UND WISSENSCHAFTLICHER RAHMEN

Das Ziel der vorliegenden Arbeit war es, das Adsorptionsverhalten ausgewählter schutzkolloid-stabilisierter Polymerpartikel mit variierender chemischer Basis zu beschreiben und basierend auf den gewonnenen Erkenntnissen das Konkurrenzverhalten beim Angebot unterschiedlicher, mineralischer Oberflächen zu klären. Die zu untersuchenden Vinylacetat/Ethylen-, Vinylchlorid/Ethylen- und Styren/Acrylat-Copolymere lagen kolloidal verteilt in wässrigen Modelldispersionen vor. Die Stabilisierung dieser nativ instabilen Systeme wurde durch den Einsatz des wasserlöslichen Schutzkolloids Polyvinylalkohol realisiert. Auf weitere technische Additive wurde weitestgehend verzichtet, lediglich eine der vier verwendeten Polymerdispersionen enthielt neben dem Schutzkolloid noch ein anionisches Tensid zur Stabilisierung der partikulären Partikel. Die Rolle, die dem Schutzkolloid bei interpartikulären Wechselwirkungen im polymermodifizierten Zementleim zukommt, lag ebenso im Fokus der Arbeit, weshalb auch hier verschiedene Systeme zum Einsatz kamen, die sich im Verseifungsgrad und im Molekulargewicht unterschieden.

Zur Klärung ob und warum verschiedene partikuläre Polymere bestimmte mineralische Oberflächen zur Adsorption bevorzugen und inwiefern sie mit den Schutzkolloidmakromolekülen um Adsorptionsplätze konkurrieren, wurden die verschiedenen organischen und mineralischen Systeme detailliert hinsichtlich ihrer chemischen, physikalischen und elektrochemischen Eigenschaften untersucht. Der Fokus lag dabei insbesondere auf der Erfassung des effektiv wirksamen Potentials der verschiedenen Partikeloberflächen im suspendierten bzw. dispergierten Zustand. Messtechnisch wurden diese Untersuchungen mit Hilfe der Elektroakustik zur Bestimmung des Zetapotentials umgesetzt. Die Ladungen der nicht partikulären Bestandteile wurden über die Polyelektrolyttitration mit isoelektrischer Endpunktindikation quantifiziert.

Im nächsten Bearbeitungsschritt wurde ermittelt, inwiefern die vier Polymerdispersionen und die drei Schutzkolloide Einfluss auf die Hydratationskinetik bzw. das Erstarrungsverhalten eines Portlandzementes nehmen. Durch die im letzten Jahrzehnt vermehrten Forschungsbemühungen auf diesem Gebiet ist bereits bekannt, dass sich in Gegenwart von löslichen und partikulären Polymeren oftmals Lösungs- und Fällungsgleichgewichte in zementären Bindemittelleimen verschieben und somit das zeitliche Entstehen der Hydratphasen sowie deren Zusammensetzung deutlich variieren können. Um die fallspezifischen Wirkungsweisen der Modelldispersionen und der Schutzkolloide zu erfassen, wurde auf bewährte Methoden der Zementchemie zurückgegriffen. Zum Einsatz kamen die isothermen Wärmeleitungs-kalorimetrie (Differentialkalorimetrie), die Bestimmung der Erstarrungszeiten mit dem Vicat-Nadel-Test und die Messung der Ultraschalllaufzeit über eine definierte Distanz. CT-Untersuchungen zur Erfassung der Porenstruktur, die die Bindemittelleime während der Erhärtungsuntersuchungen aufwiesen, ermöglichten zudem die Berücksichtigung der eingebrachten Luftporen auf die ermittelten Kennwerte. Diese grundlegenden Untersuchungen wurden den Interaktions- und Adsorptionsuntersuchungen vorangestellt, um messbare Veränderungen des Hydratations- und Verfestigungsverlaufes reflektierend mit dem Adsorptionsverhalten bzw. den interpartikulären Wechselwirkungen in Abhängigkeit von der Zeit zu erläutern.

Im Zusammenhang mit einer veränderten Hydratationskinetik wurde in der Fachliteratur oftmals auf die Belegung der zementären Oberflächen mit den Polymeren hingewiesen, da deren Adsorption eine Barriere zwischen der Flüssigphase und der hydratisierenden Oberfläche schafft und somit den Übergang der Ionen in die Lösung behindert. Um derartige Veränderungen in der Zusammensetzung der Zementleimporenlösung zu erfassen und in den Gesamtkontext zu setzen, wurden zu festgelegten Zeitpunkten Analysen der Zementleimporenlösungen mittels optischer Atomemissionsspektrometrie durchgeführt.

Sowohl die Destabilisierung der Polymere im alkalischen Milieu, welche eine Voraussetzung für derartige Adsorptionsprozesse ist, als auch die Veränderung von Oberflächeneigenschaften verschiedener mineralischer Partikel, konnten im Rahmen der vorliegenden Arbeit mit Hilfe elektrokinetischer Experimente, in Kombination mit den Untersuchungen der Zementleimporenlösung, erfasst werden. Durch die spektralphotometrische Erstellung von Adsorptionsisothermen ließ sich zudem die jeweilige adsorbierte Polymermenge zu verschiedenen Zeitpunkten der Hydratation bestimmen. Auch die Adsorption der Polymere an Kalkstein- und Quarzmehlpartikeln konnte mit diesen Methoden in Abhängigkeit von der Ionenstärke der Flüssigphase beschrieben werden.

Die rasterelektronenmikroskopische Untersuchung cryo-präparierter Zementleimproben ermöglichte es abschließend die Mikrostruktur im suspensiven Zustand zu visualisieren ohne die Anlagerung von Polymerpartikeln präparativ zu erzwingen. Diese Aufnahmen enthielten wichtige Informationen, die in Wechselbeziehung zu den Ergebnissen der Adsorptionsuntersuchungen gebracht werden konnten.

3 STAND DER KENNTNISSE

3.1 Suspensionen

Prozesse, die die Ausbildung der Mikrostruktur eines polymermodifizierten Zementleimes, Mörtels oder Betons bestimmen, laufen zum größten Teil in der frühen Phase der Zementhydratation ab, beginnend ab dem Moment, in dem die einzelnen Komponenten zu einer **Suspension** vermischt werden.

Innerhalb eines solchen heterogenen Stoffgemisches, bestehend aus kontinuierlicher und disperser Phase, beeinflussen sich die Komponenten in Abhängigkeit ihrer Eigenschaften gegenseitig und bestimmen in Summe aller ablaufenden Interaktionen den Stabilitätszustand des Gesamtsystems. Im Falle der **kontinuierlichen Phase** (auch „Flüssigphase“ oder „Dispergiermedium“) sind die stabilitätsbestimmenden Eigenschaften maßgeblich die Ionenkonzentration, der pH-Wert, die Dichte und die Viskosität. Die **disperse Phase**, sofern sie partikulär ist, wird in erster Linie über die mittlere Partikelgröße charakterisiert, die per Definition in nichtkolloidalen Systemen größer und in kolloidalen Systemen kleiner als 10 µm ist. Bei einer Partikelgröße kleiner 2 nm handelt es sich nicht mehr um eine Suspension, sondern um eine echte Lösung. Neben der Partikelgröße lässt sich die disperse Phase außerdem über ihre Dichte, Form, Härte, Rauigkeit, Elastizität und die Oberflächenladung beschreiben. Auch nicht-partikuläre Substanzen wie Luft, Hydrokolloide (Gele) oder weitere, nicht mischbare Flüssigkeiten können die resultierenden Eigenschaften der Suspension dominierend bestimmen. Um die disperse Phase entsprechend der lateinischen Bedeutung des Wortes „suspendere“ in der kontinuierlichen Phase in Schwebelage zu halten, muss ein Gleichgewicht zwischen den auftretenden Kräften innerhalb der Suspension herrschen.

Im sich anschließenden Kapitel erfolgt zunächst die allgemeine Auseinandersetzung mit den Kräften in kolloidalen und nichtkolloidalen Suspensionen, bevor die materialabhängigen Eigenschaften polymerer und zementärer Phasen in der kontinuierlichen Phase „Porenlösung“ thematisiert werden.

3.1.1 Wechselwirkungskräfte

Auf jedes Partikel einer Suspension wirken verschiedene Kräfte, die in Summe den Stabilitätszustand des Gesamtsystems ergeben. So wirkt zunächst die Schwerkraft, die in Abhängigkeit von Dichteunterschieden zwischen disperser Phase und Dispergiermedium, sowohl zur Sedimentation, als auch zum Aufschwimmen von Partikeln führen kann (Abbildung 3-1). Ihr entgegen steht die Brownsche Molekularbewegung, welche u. a. die spontane Bewegung kolloidaler Teilchen beschreibt und die mit abnehmender Masse (geringere Partikelgröße bei gleichbleibender Rohdichte) zunimmt und somit die Gravitationseffekte kompensieren kann [1]. Einen weiteren erheblichen Einfluss auf die Stabilität und die Homogenität des Gesamtsystems hat zudem die Zähflüssigkeit der Flüssigphase, also deren Viskosität.

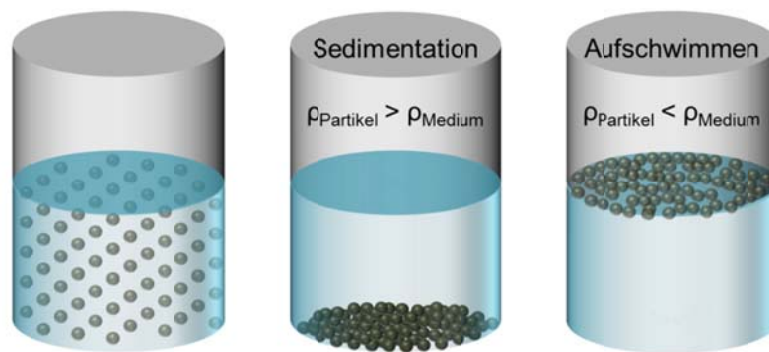


Abbildung 3-1: Wirksame Kräfte in Suspensionen – Schwerkraft [eigene Darstellung]

Des Weiteren werden in kolloidalen Systemen zwischen den dispers verteilten Partikeln und dem Dispergiermedium intermolekulare und interpartikuläre Wechselwirkungen wirksam. Es stellt sich ein Gleichgewicht zwischen attraktiven (V_A) und repulsiven Kräften (V_R) ein. Die Zusammenhänge zwischen der physikalischen Stabilität und der Funktion der Resultierenden dieser beiden Kräfte wurden für gleichsinnig geladene Teilchen mit gleichartigen diffusen Schichten in den 1940er Jahren von DERJAGUIN, LANDAU, VERWEY und OVERBEEK in der nach ihnen benannten DLVO-Theorie beschrieben (Abbildung 3-2). [2; 3]

Die DLVO-Theorie beschreibt die Gesamtwechselwirkung durch die Addition repulsiver, elektrostatischer Wechselwirkungen und attraktiver VAN-DER-WAALS-Wechselwirkungen in Abhängigkeit von der Entfernung zwischen zwei Partikeln. Berücksichtigung findet auch die Bornabstoßung, also die Abstoßung der Elektronenwolken bei sehr kleinen Abständen (V_B). Grundsätzlich gilt, dass ein stabiles Kolloid nur gebildet werden kann, wenn beide Wechselwirkungen sich gegenseitig aufheben.

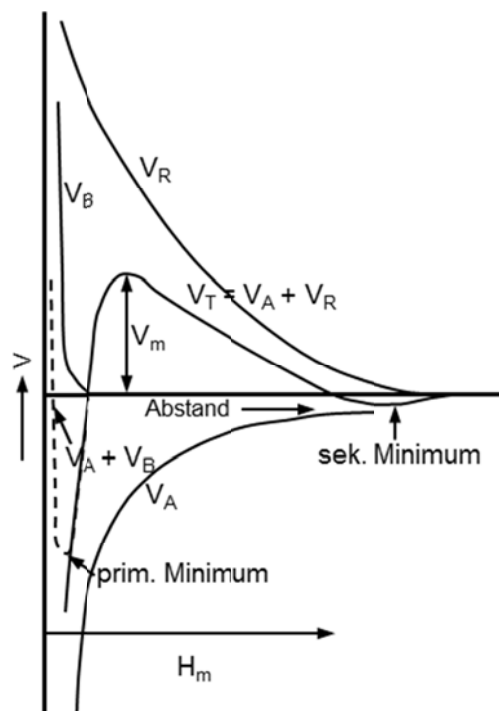


Abbildung 3-2: Resultierende Gesamtwechselwirkungskurve aus elektrostatischer Abstoßung und VAN-DER-WAALS-Anziehung nach der DLVO-Theorie [4]

Bei überwiegend attraktiven Kräften hingegen aggregieren kolloidale Partikel. Ist dieser Prozess reversibel, wird er als *Ausflocken* bezeichnet (Abbildung 3-3), ein Vorgang, der einsetzt, wenn sich Partikel auf einen Abstand annähern, welcher nach der DLVO-Theorie durch das zweite Minimum der Gesamtwechselwirkungskurve gekennzeichnet ist. Die Bindungskräfte sind in diesem Fall schwach genug, um durch das Einbringen von Energie (mechanisch und/oder thermisch) wieder aufgelöst zu werden. Die *Koagulation* hingegen ist die irreversible Aggregation. Sie passiert bei der kleinstmöglichen Annäherung, wobei das Energieminimum (primäres Minimum) so tief ist, dass die Partikel einen stabilen Festkörper bilden. Bei Polymerpartikeln entspricht dieser Vorgang der dritten Phase der Filmbildung, in der die Interdiffusion der Makromoleküle geschieht (siehe Kapitel 3.2.1.2). Ursache für dieses erste Minimum sind elektrolitunabhängige VAN-DER-WAALS-Kräfte.

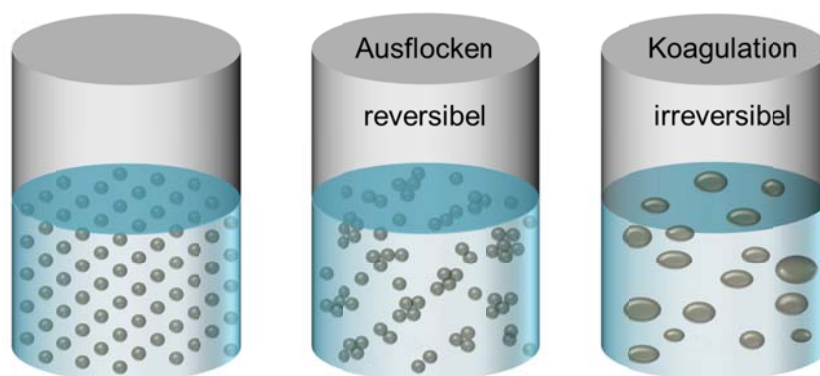


Abbildung 3-3: Wirksame Kräfte in Suspensionen – Aggregation [eigene Darstellung]

Eine mittlere Distanz H , zwischen gleichartigen Partikeln, führt hingegen zu einer elektrostatischen Abstoßung. In Abhängigkeit von der Elektrolytkonzentration des umgebenden Mediums findet der Ladungsausgleich der Partikel innerhalb einer diffusen Schicht statt (die Ausbildung dieser Schicht wird im Kapitel 3.1.2 behandelt). Mit zunehmender Oberflächenladung und Dicke der diffusen Schicht nimmt die zur Aggregation zu überwindende Energiebarriere weiter zu und bewirkt auf diese Weise die Stabilität des Kolloids. [4] Die Erhöhung der Elektrolytkonzentration hat zur Folge, dass die diffuse Schicht stark ausdünnt und die Energiebarriere sinkt.

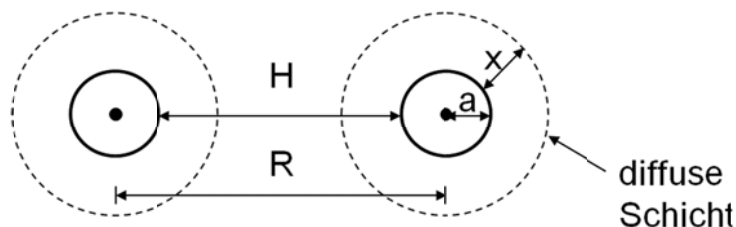


Abbildung 3-4: Annäherung von zwei gleichartigen Teilchen mit ihren diffusen Schichten [4]

Zusätzlich zu den zuvor beschriebenen Kräften nehmen sogenannte Nicht-DLVO-Kräfte, wie sterische Interaktionen, Solvations- und Fluktuationswechselwirkungen wesentlichen Einfluss. In Kapitel 3.2.1.2 werden diese Wechselwirkungen im Zusammenhang mit der Stabilisierung von Polymerdispersionen ausführlich beschrieben. Für starre Kolloidpartikel, wie

Zementkörner (ohne adsorbierte Polymerschicht) sind diese Wechselwirkungen meist zu vernachlässigen.

Es wird deutlich, dass das Zusammenspiel aller Wechselwirkungen in hohem Maße von dem sich in einer Suspension ausbildenden Oberflächenpotential der Partikel abhängt. In Hinblick auf das Adsorptionsverhalten von Polymeren kann die Kenntnis von Oberflächenladungen der Ausgangskomponenten und der Konstitution des Dispersionsmediums Aufschluss darüber geben, wie hoch die Affinität zur elektrostatisch bedingten Anlagerung an den mineralischen Oberflächen im Zement ist.

Polymere, die keine oder nur wenige dissoziierbare Gruppen besitzen, weisen zwar keine native Oberflächenladung auf, trotzdem erhalten sie, vorrangig durch die Adsorption von Anionen oder Kationen aus dem Dispergiermedium, dem Serum einer Dispersion, eine Ladung, wenn die Stabilisierung ionisch erfolgte. Die Adsorption von Ionen aus der kontinuierlichen Phase an einer nicht elektrostatisch geladenen Oberfläche erfolgt über Kräfte innerhalb der Dispersion, die als LONDON-Kräfte bezeichnet werden. [5] Diese Dispersionskräfte sind schwache zwischenmolekulare Kräfte, welche auf vorübergehenden Dipolwechselwirkungen basieren. Sie unterscheiden sich von den Dipol-Dipol-Kräften (VAN-DER-WAALS-Kräfte), da sie aus kurzzeitigen Schwankungen in der Ladungsdichte der Elektronenwolke, die ein Atom oder Molekül umgibt, entstehen. Änderungen in der Symmetrie der Elektronenwolke erzeugen ein kurzzeitiges Dipol-Moment und attraktive oder repulsive Ladungen entstehen. Je größer ein Molekül ist und je mehr Elektronen es besitzt, desto größer sind die wirkenden LONDON-Kräfte. [6]

3.1.2 Elektrische Doppelschicht

Um die Phasengrenze zwischen Feststoffteilchen und dem Flüssigmedium in kolloidalen Systemen zu beschreiben, wurden in der Vergangenheit verschiedene Modelle entwickelt. Das STERN-Modell (1924), welches auf den Erkenntnissen des HELMHOLTZ-Modells und des GOUY-CHAPMAN-Modells basiert und in der Kolloidchemie als gesichert aufgefasst wird, beschreibt die Ladungsverteilung im Übergangsbereich zwischen der flüssigen und der festen Phase einer Dispersion als elektrische Doppelschicht. [4],[7]

STERN-Modell

Der Schichtenaufbau eines Partikels im elektrolythaltigen Medium stellt sich dem Modell nach wie folgt dar. Das System setzt sich aus der inneren und der äußeren Helmholtz-Schicht und einer diffusen Schicht aus Gegenionen zusammen. In der inneren Helmholtz-Schicht werden ladungsgleiche Ionen an der Partikeloberfläche über VAN-DER-WAALS-Kräfte adsorbiert. Dies ist nur möglich, da auf Grund der fehlenden bzw. nur geringen Hydrathülle des Anions und dessen geringer Abstand von der Partikeloberfläche die VAN-DER-WAALS-Kräfte größer sind als die elektrostatischen Anziehungskräfte. Die äußere Helmholtz-Schicht besteht aus entgegengesetzt geladenen Ionen, welche eine ausgeprägte Hydrathülle besitzen und einen wesentlich größeren Abstand zur Partikeloberfläche haben, weshalb in dieser Schicht die elektrostatischen Kräfte maßgebend sind. Aufgrund des erhöhten Platzbedarfes der Gegenionen mit ihrer Hydrathülle erfolgt die vollständige Ladungskompensation nicht in der äußeren HELMHOLTZ-Schicht, sondern in einer sich anschließenden diffusen Ionenschicht.

Die komplexe Auflagerung der Ionenschichten und der Potentialverlauf zum Ladungsausgleich der Oberflächenladung des dispergierten Partikels zeigt die Abbildung 3-5.

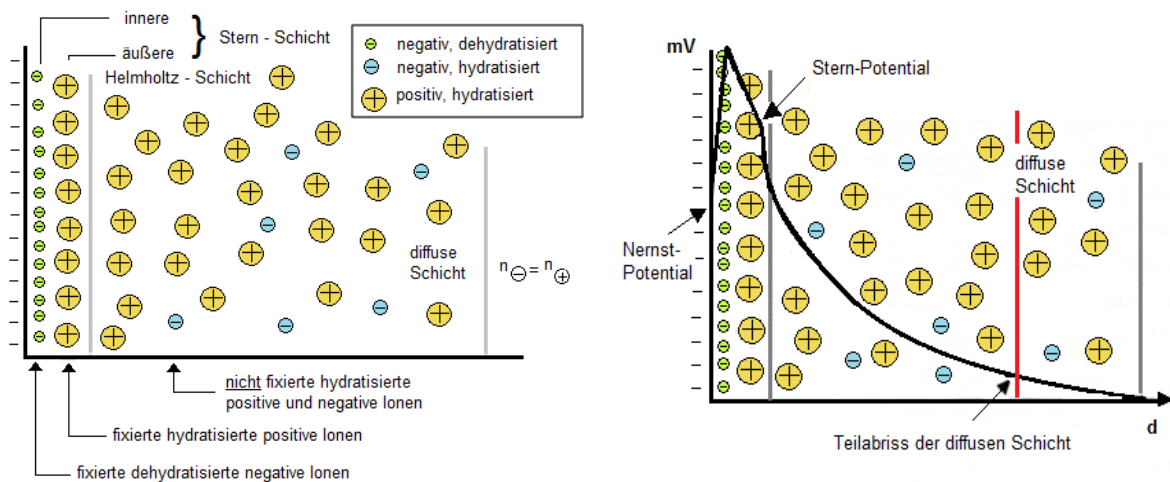


Abbildung 3-5: Schichtenaufbau der elektrochemischen Doppelschicht und Potentialverlauf im Schichtenmodell nach STERN [4]

In Abhängigkeit davon, ob sich das Partikel in einer stark verdünnten oder in einer hoch konzentrierten Elektrolytlösung befindet, findet die Ladungsneutralisation über eine große oder eine geringe Distanz statt. Die Konzentration der Ionen nimmt mit zunehmender Entfernung von der Partikeloberfläche ab und das Potential nähert sich im exponentiellen Verlauf asymptotisch dem Wert Null an. Um diesen theoretisch endlosen Verlauf abzugrenzen, wurde das Reziproke der Elementarladung $1/e$ als Schichtgrenze definiert. Dieses Potential wird in einem Abstand von $\lambda_d = 1/\kappa$ erreicht, wobei κ als DEBYE-HÜCKEL-Parameter bezeichnet wird. Die DEBYE-Länge λ_d lässt sich des Weiteren wie folgt berechnen. [4],[8]

$$\lambda_d = \sqrt{\frac{\epsilon_0 \epsilon_r RT}{F^2 \sum z_i^2 c_{i,0}}} \quad \text{Gl. 1}$$

$\epsilon_0 \epsilon_r$ = Permittivität des Lösungsmittels [As/Vm]

RT = Thermische Energie [J/mol]

R = Universelle Gaskonstante [J/(mol·K)]

T = absolute Temperatur [K]

F = Faraday Konstante [As/mol]

z = Ionenwertigkeit des Ions i [-]

$c_{i,0}$ = Konzentration des Ions i [mol/m³]

Modell nach BOCKRIS, DEVANATHAN und MÜLLER

Die wesentliche Ergänzung zum STERN-Modell ist, dass zusätzlich zu den über VAN-DER-WAALS-Kräfte gebundenen Ionen orientierte Wasserdipole in der inneren HELMHOLTZ-Schicht eingelagert sind und dass sich auch in der äußeren HELMHOLTZ-Schicht neben den Gegenionen ausgerichtete Wasserdipole befinden (Abbildung 3-6).

Eine Berücksichtigung des Einbaus von Wassermolekülen in den Schichtenaufbau der elektrischen Doppelschicht findet auch in [4] und [9] statt. Darin werden insbesondere die hydrophilen Oberflächen von Zementpartikeln betrachtet. Beim Kontakt mit Wasser kommt es hier zur Bildung einer Hydratschicht um das jeweilige Teilchen, welche die sich lösenden Ionen nach außen verdrängt. Auf diese Weise wird die theoretisch starke Ausdünnung bzw. das Zusammenbrechen der diffusen Schicht eines Zementpartikels aufgrund der hohen Ionenkonzentration nahe der Partikeloberfläche verhindert.

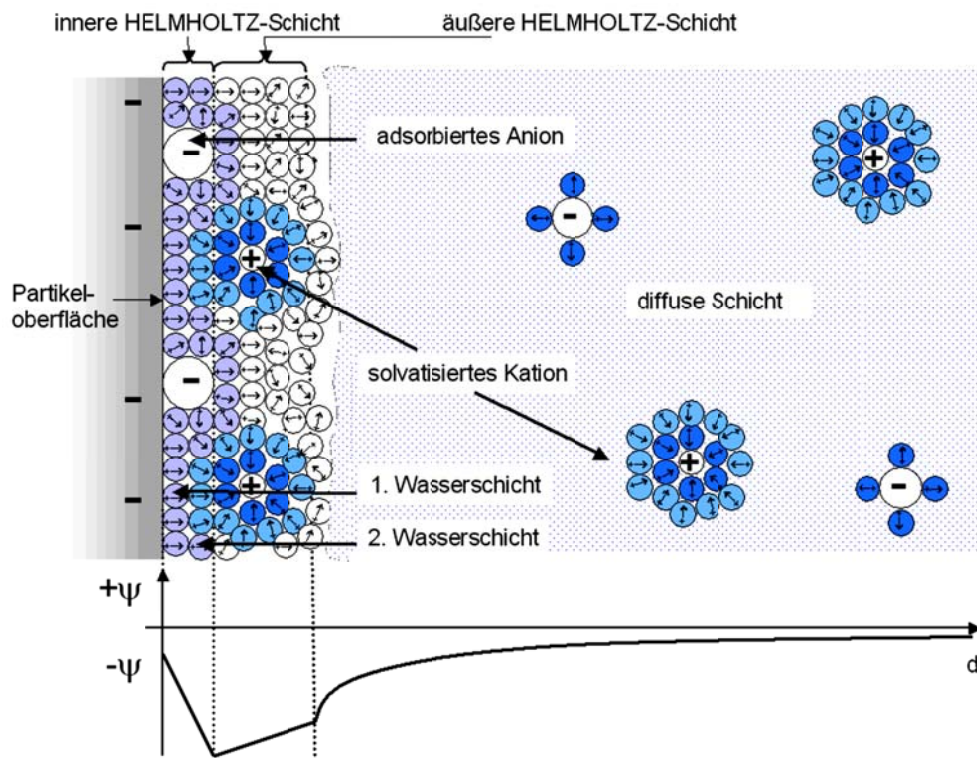


Abbildung 3-6: Schichtenaufbau der elektrischen Doppelschicht und Potentialverlauf im Schichtenmodell nach BOCKRIS, DEVANATHAN und MÜLLER [10]

3.2 Polymere Systeme

3.2.1 Polymerdispersionen

Der Begriff Dispersion stammt von dem lateinischen Wort „dispersio“ und bedeutet so viel wie „Zerstreuung“. In der Chemie ist eine Dispersion ein Stoffsystem aus mindestens zwei Phasen, in dem ein Stoff als disperse Phase in einem Dispersionsmittel in feinsten Form verteilt (dispergiert) vorliegt. Polymerdispersionen für den Baubereich enthalten als Dispersionsmittel stets Wasser und als disperse Phase Polymere. Der Polymergehalt liegt dabei häufig zwischen 40 bis 60 %. Ein Milliliter Dispersion enthält somit etwa 10^{15} kugelförmige Polymerpartikel mit Teilchengrößen von 0,01 bis 1,5 μm (typischer Bereich: 0,1 – 0,25 μm), was wiederum einer sehr hohen inneren Oberfläche von bis zu 100 m^2 je Milliliter Dispersion entspricht. Aufgrund der daraus resultierenden, relativ hohen Grenzflächenenergien sind Polymerdispersionen thermodynamisch instabil und haben das Bestreben, durch Koagulation der kolloidalen Teilchen einen Zustand minimaler Energie einzunehmen. Zur Unterdrückung

der Koagulation und zur Phasentrennung des dispersen Systems ist eine Stabilisierung der Teilchenoberflächen notwendig. Als Stabilisatoren kommen Emulgatoren (Tenside) und/oder Schutzkolloide zum Einsatz. [11], [12], [13]

Die Hauptbestandteile der im Baubereich eingesetzten polymeren Systeme sind vor allem Vinylacetat-Copolymere und Vinylacetat-Terpolymere, Styren-Acrylsäureester-Copolymerisate, Styren-Butadien-Copolymerisate und Reinacrylate. Diese verschiedenartigen Polymere weisen zudem noch unterschiedliche Polymerisationsgrade und unterschiedliche Monomeranteile im Copolymer auf. Die Wasserphase der Polymerdispersionen (auch Serum genannt) enthält verschiedene Substanzen, die aus dem Herstellungsprozess stammen. Dazu zählen Hilfsstoffe, wie Weichmacher, Dispergierhilfen, Entschäumer, Stabilisatoren, Emulgatoren, Polymerisationsrückstände (z. B. nicht umgesetzte Monomere und Oligomere), Initiatorreste, Antioxidanten und Konservierungsmittel [12]. Der Vollständigkeit halber seien zudem noch Sprühhilfen und Antibackmittel genannt, die bei der Herstellung von Redispersionspulvern zum Einsatz kommen, auch wenn solche Systeme nicht im Fokus der vorliegenden Arbeit stehen. Diese unterschiedlichen Hilfsstoffe bestimmen wesentlich die Eigenschaften technischer Dispersionen mit und können zu einer unterschiedlichen Wirkung scheinbar gleicher Dispersionen führen. Dispersionen können zum einen zur Vergütung klassischer Baustoffe wie Gips, Mörtel, Beton oder Bitumen herangezogen werden und zum anderen in Werkstoffen wie Dispersionsfarben, Dispersionsklebstoffen, Dichtungs- und Nachbehandlungsmitteln und Papierbeschichtungen Anwendung finden. [11]

3.2.1.1 Herstellung

Für die Herstellung der Polymerdispersionen werden Monomere wie zum Beispiel Vinylchlorid, Vinylacetat, Methylmethacrylsäureester, Butadien, Styren und Ethylen verwendet, welche in einem fluiden Medium entweder radikalisch oder ionisch polymerisiert werden. Diese beiden Verfahren, im Besonderen die radikalische Kettenpolymerisation, werden im Folgenden näher erläutert.

Freie radikalische Kettenpolymerisation

Für die freie radikalische Polymerisation werden in großtechnischen Anlagen bevorzugt Emulsions- und Suspensionstechniken eingesetzt.

Gegenüber der Lösungspolymerisation, bei der sowohl das Monomer, als auch das entstehende Polymer in der Flüssigphase löslich sind, liegen die Polymere nach diesen Polymerisationsprozessen dispers verteilt im Medium vor. So werden bei der *Emulsionspolymerisation* die löslichen Monomere mithilfe eines Emulgators und/oder eines Schutzkolloids in der wässrigen Phase fein verteilt und durch den Zusatz eines Redoxinitiators (bspw. Persulfat oder Hydroperoxid) beim Erwärmen zu meist kugelförmigen Teilchen polymerisiert. Emulgatoren stabilisieren die Monomeremulsion, solubilisieren einen Teil des Monomers in den Mizellen und stabilisieren später die Polymerpartikel. Nach dem Emulgieren liegen die Monomere sowohl in Monomertröpfchen im Wasser, als auch in kleinen Tensidmizellen vor. Erst ab einer bestimmten Konzentration, der so genannten kritischen Mizellbildungskonzentration (KMK bzw. CMC = engl. "critical micell concentration") des betreffenden Emulgators, tritt die Bildung der Mizellen ein. In den Mizellen findet anschließend die Polyreaktion statt, welche durch Zugabe des Initiators gestartet wird, und die Monomere polymerisieren. Der wasserlösliche Initiator startet die Reaktion in erster Linie in der Wasserphase. Die entstehenden Polymerradikale diffundieren in die Mizellen und lösen dort die Polymerisationsreaktion aus.

Monomer wird dabei ständig aus den Tropfen über die Wasserphase in diese Reaktoren nachgeführt. Nach und nach diffundieren nahezu alle Monomere in die Mizellen, welche im Verlauf der Polymerisation stetig anwachsen und so die Polymerteilchen ausbilden. Zur Stabilisierung der auf diese Weise entstandenen Polymerpartikel werden zumeist anionische Tenside, mit einem Anteil von 1 – 5 M.-% bezogen auf das Monomer, verwendet. Die entstehende Polymerisationswärme wird in der industriellen Produktion in der Regel durch ein Kühlbad abgeführt. [12], [14], [15], [16]

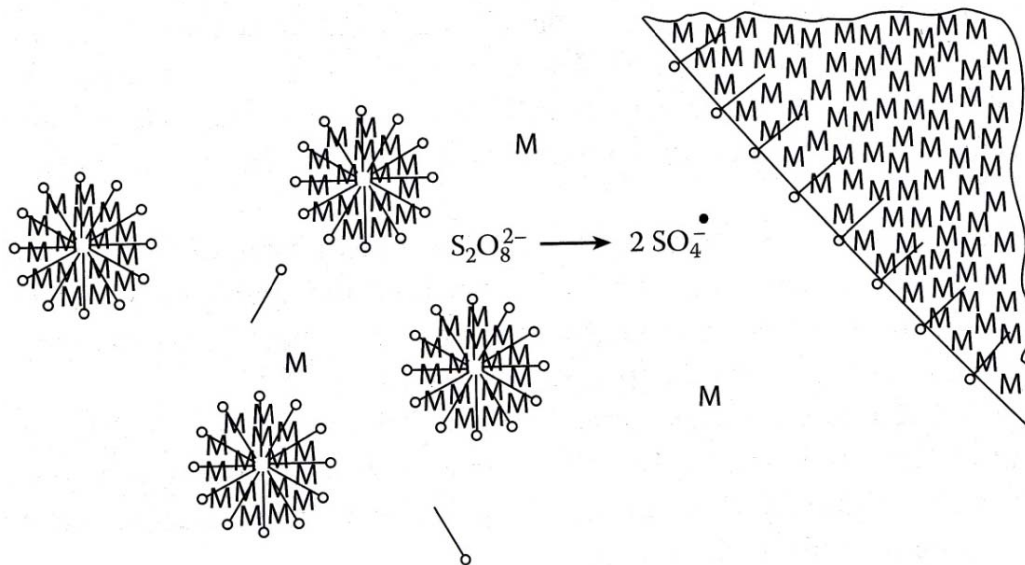


Abbildung 3-7: Schematische Darstellung der Emulsionspolymerisation; Monomere (M) und Stabilisator (o—) gelöst in der Flüssigphase, Initiator ist in diesem Fall Persulfat [16]

Bei der radikalischen *Suspensionspolymerisation* ist das Trägermedium ebenfalls Wasser, in dem zunächst wasserunlösliche Monomertropfen und der im Monomer lösliche Initiator dispergiert vorliegen. Der Unterschied zur Emulsionspolymerisation besteht darin, dass die Polyreaktion in den Monomertropfen stattfindet. Schutzkolloide, wie bspw. Polyvinylalkohol, sind im wässrigen Trägermedium gelöst und lagern sich mit ihrem hydrophoben Teil an diese Monomertropfen an. Ihren polaren Molekülteil wenden sie der wässrigen Phase zu. Durch die damit verbundene Herabsetzung der Grenzflächenspannung werden die Monomertropfen im Dispergiermedium stabilisiert. [16]

Auch viele kommerziell wichtige Copolymere, wie die für die experimentellen Untersuchungen dieser Arbeit verwendeten Vinylacetat/Ethylen-, Vinylchlorid/Ethylen- und Styren/Acrylat-Dispersionen, werden durch freie radikalische Copolymerisation hergestellt. Prinzipiell entspricht der Vorgang dem zuvor beschriebenen Prozess für Polymere, die aus gleichartigen Monomeren aufgebaut sind. Bei Copolymeren wird die Reaktivität der Polymerradikale bezüglich der beiden unterschiedlichen Ausgangsmomere hinsichtlich der Variation sogenannter r_A , r_B -Wertepaare unterschieden. Die Copolymerisationsparameter r_A und r_B sind wichtig für die Abschätzung der Zusammensetzung eines Copolymeres, die für ein gegebenes Monomerpaar zu erwarten ist. Bei der Copolymerisation der Monomere A und B kann die wachsende Polymerkette prinzipiell zwei unterschiedliche Endgruppen $-A^*$ und $-B^*$ besitzen, an die das fremde Monomer entweder ausschließlich ($r = 0$), bevorzugt ($r < 1$), mit gleicher ($r = 1$) bzw. geringerer ($r > 1$) Wahrscheinlichkeit als das arteigene Monomer oder auch gar nicht ($r = \infty$) angelagert wird. [17] Mit Hilfe der Copolymerisationsparameter r und des Verhältnisses F der molaren Anteile der Monomere in der Reaktionsmischung lässt sich

das Verhältnis f der Monomerbausteine im Copolymer mit Hilfe der folgenden Gleichung er-
rechnen:

$$f = \frac{1+r_A \cdot F}{1+\frac{r_B}{F}} \quad \text{Gl. 2}$$

mit:

$$f = \frac{m_A}{m_B} \quad \text{Gl. 3}$$

und:

$$F = \frac{[M_A]}{[M_B]} \quad \text{Gl. 4}$$

f	Verhältnis der Monomerbausteine im Copolymer
r_A, r_B	Copolymerisationsparameter der Monomere A und B
F	Verhältnis molarer Anteile der Monomere A und B in der Reaktionsmischung
m_A, m_B	Masse der Monomere A und B
M_A, M_B	Molare Masse der Monomere A und B

Die verschiedenen Möglichkeiten zur Copolymerisation sind in Abbildung 3-8 aufgetragen.

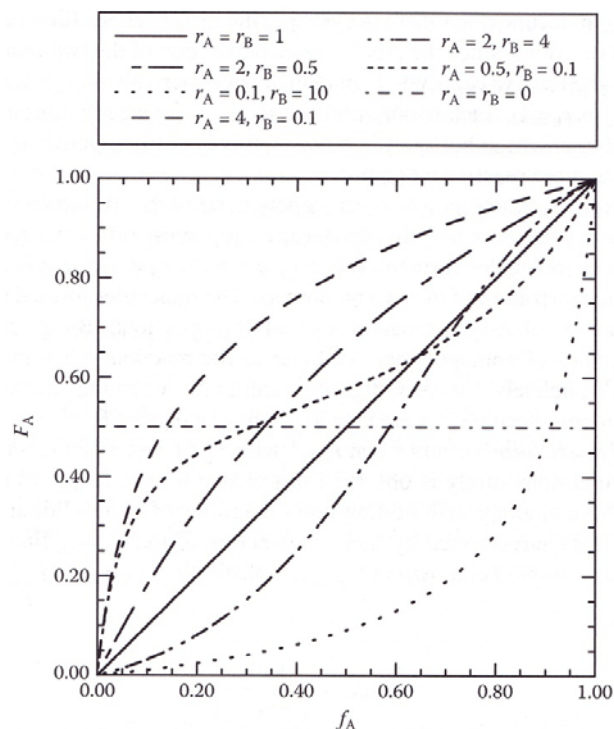


Abbildung 3-8: Copolymerisationsdiagramm [16]

Entsprechend dieser Kurven lässt sich das Design von Polymerdispersionen im Vorfeld be-
stimmen und anwendungsspezifisch anpassen.

Allein aufgrund dieser Vielfalt der Kombinationsmöglichkeiten ist es schwierig vorherzusa-
gen, wie die Zugabe einer Polymerdispersion zum Beton oder Mörtel wirken wird, wenn le-
diglich die Wirkstoffbasis bekannt ist. Hinzu kommen das alkalische Milieu im zementären

System, welches Hydrolyseprozesse am Makromolekül bewirkt und die Eigenschaften polymerer Komponenten stark beeinflusst, sowie das Vorhandensein von Stabilisatoren, Initiator- und Monomerresten, die ebenfalls Einfluss auf die Entwicklung der Mikrostruktur des Mörtel- oder Betongefüges nehmen können. Das Kapitel 3.4 widmet sich ausführlich dem Einfluss der polymeren Komponenten auf die Hydratation und die Mikrostrukturausbildung kunststoff-modifizierter Mörtel und Betone.

Ionische Kettenpolymerisation

Die ionische Polymerisation findet bei der Herstellung von Copolymerisaten nur selten Anwendung. In erster Linie, weil die ionische Ladung des reaktiven Zentrums zu verstärkten Seitengruppeneffekten führt und erhebliche Differenzen zwischen den Monomerreaktivitäten bewirken kann. Butylkautschuk ist das einzige Copolymer, welches durch ionische Copolymerisation in bedeutendem Umfang industriell hergestellt wird. [16]

Beim ionisch initialisierten Polymerisationsprozess wird das reaktive Zentrum nicht durch ein freies Radikal gebildet, sondern durch positiv oder negativ geladene Ionen. Für diese Form der Kettenpolymerisation gelten je nach Ladung des reaktiven Zentrums spezifische Anforderungen an das Monomer. So ist bspw. bei der kationischen Kettenpolymerisation das reaktive Zentrum durch die Bildung eines Carbeniumions, C^+ , gekennzeichnet. Nur olefinische Monomere mit Seitengruppen, welche die Fähigkeit besitzen Protonen anzulagern, können auf diese Weise polymerisiert werden. Als Initiatoren eignen sich bspw. Schwefelsäure oder Perchlorsäure. Bei der anionischen Kettenpolymerisation entsteht ein Carbanion, C^- , das Monomer muss folglich diese Ladung stabilisieren. [18]

3.2.1.2 Eigenschaften

Die in der Baupraxis bedeutsamen Eigenschaften einer Polymerdispersion sind vor allem die Stabilität und die Fähigkeit der Filmbildung. Abhängig sind diese Eigenschaften u. a. von der Art und Menge des dispergierten Polymers und den kolloidalen Besonderheiten, d. h. der sehr großen spezifischen Oberfläche der dispergierten Teilchen und der elektrischen Ladung der Teilchen. [11] Beim Einsatz von Polymerdispersionen als Additiv zur Modifizierung von Mörteln und Betonen werden diese eigenschaftsbildenden Größen bspw. durch das alkalische Milieu stark beeinflusst.

Stabilität

Eine Dispersion gilt dann als stabil, wenn sie sich nicht in die dispergierte Phase und das Dispersionsmittel entmischt. Aufgrund ihrer hohen Grenzflächenenergien sind Dispersionen jedoch thermodynamisch instabil und streben durch Verkleinerung der Grenzflächen unter Zusammenballung der Teilchen einen thermodynamisch stabilen Zustand an. Der Drang der Polymerteilchen zur Koagulation ist durch Stabilisierungsmittel weitestgehend regulierbar. Es lassen sich zwei Arten und drei verschiedene Mechanismen zur Stabilisierung von Polymerdispersionen unterscheiden. Eine Gruppe bilden die schutzkolloidstabilisierten Dispersionen, die ihre Stabilität durch Einhüllung der Polymerteilchen mit sogenannten Schutzkolloiden erreichen, die an der Grenzschicht als sterische Barriere wirken. Außerdem gibt es die emulgatorstabilisierten Dispersionen. Sie erhalten ihre Stabilität durch elektrische Ladung der Partikel und durch die Bildung von Tensidmizellen.

a) Stabilisierung durch Schutzkolloide

Schutzkolloide sind stark hydrophile Makromoleküle, die eine hohe Affinität zu den dispergierten Monomertropfen besitzen. Außerdem reduzieren sie durch Bindung vieler Wassermoleküle an oder in ihrer Struktur die Grenzflächenenergie der Polymerteilchen.

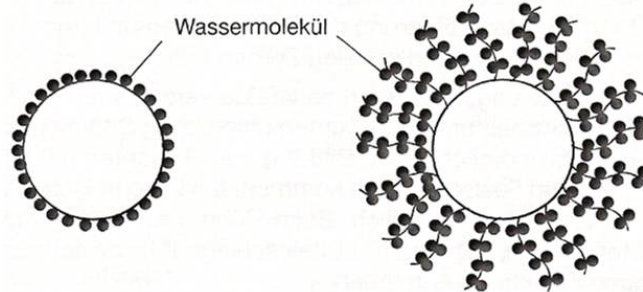


Abbildung 3-9: Wirkung von Schutzkolloiden [11]

Bei dieser Art der Stabilisierung werden die dispergierten Partikel mit einem hydrophilen Film überzogen, welcher die Benetzbarkeit durch das Dispersionsmedium im großen Maß erhöht und die Dispersion aufgrund der gewonnenen Solvationsenergie erheblich stabilisiert. Die Schutzkolloidfilme wirken daneben auch als Abstandhalter und behindern somit eine Agglomeration der Teilchen (Abbildung 3-9). Um die gewünschte Stabilisierung zu erlangen, muss eine gewisse Mindestdicke an Schutzkolloid-Molekülen von dem Partikel adsorbiert werden. Daraus ergibt sich eine wesentliche Vergrößerung des effektiven Teilchendurchmessers. Technisch wichtige Schutzkolloide sind unter anderem Polyvinylalkohole und Polyacrylate. [11], [14]

b) Stabilisierung durch Emulgatoren

Die Stabilisierung durch elektrostatische Ladung kann ein Makromolekül entweder selbst aufweisen oder sie wird durch die Adsorption geeigneter Emulgatoren hervorgerufen (Abbildung 3-10). [19]

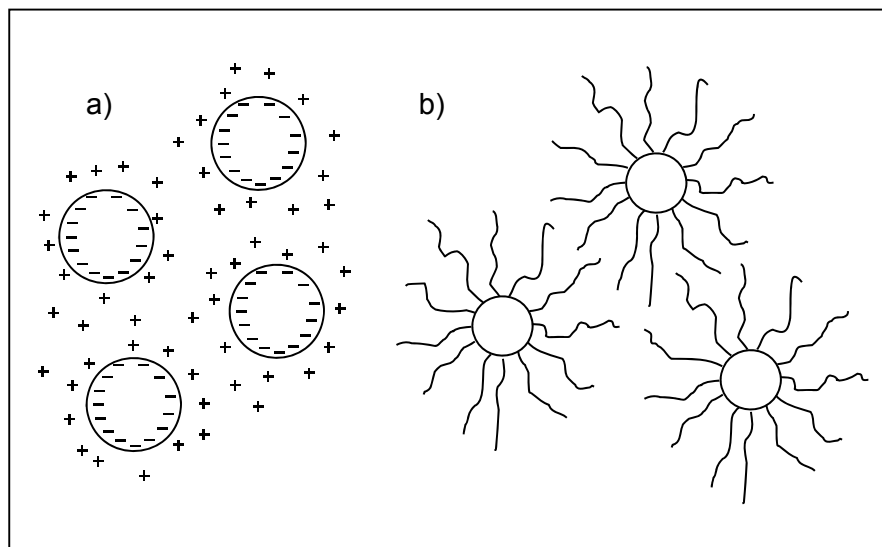


Abbildung 3-10: Stabilisierung kolloidaler Teilchen a) elektrostatisch und b) sterisch [14]

Emulgatoren sind somit Hilfsmittel, die zur Herstellung und zur Stabilisierung von Dispersionen verwendet werden. Im engeren Sinne werden sie auch als oberflächenaktive Stoffe bzw. Tenside bezeichnet. Die Emulgatoren, welche eine besonders hohe Affinität zu den Polymerpartikeln besitzen, lagern sich an der Grenzschicht der Phasen an und reduzieren die Grenzflächenspannung der polymeren Teilchen. [20]

Das strukturelle Kennzeichen eines Emulgators ist sein amphiphiler Molekulaufbau, der je einen hydrophilen und einen hydrophoben Teil besitzt. Der hydrophobe Teil des Moleküls ist zumeist aus Kohlenwasserstoffen mit mehr als sechs Kohlenstoffatomen aufgebaut, z. B. einer Alkylgruppe. Die hydrophilen oder auch polaren Gruppen weisen zusätzlich eine elektrische Ladung auf, wobei je nach Art der Ladung die Bezeichnung anionischer, kationischer oder nichtionischer Emulgator verwendet wird. Anionische Tenside besitzen negativ geladene funktionelle Gruppen und sind z. B. Sulfonate, Sulfate, Phosphate und Carboxylate. Die funktionellen Gruppen der kationischen Tenside sind quartäre Ammoniumgruppen, welche positiv geladen sind. Nichtionische Tenside, die keine dissoziierbaren funktionellen Gruppen besitzen, sind z. B. aus Polyol- oder Polyoxiethylatgruppen aufgebaut.

Die Stabilität von Dispersionen wird neben den rein elektrischen Effekten von Emulgatoren zusätzlich durch Mizellbildung der Tenside gewährleistet. Nach der Beimischung eines geeigneten Tensids adsorbieren die Tensidmoleküle mit ihren hydrophoben Enden am gleichfalls wasserabweisenden Polymerteilchen und schließen diese in Tensidmizellen ein. Die hydrophilen Teile der Tensidmoleküle sind auf das umgebende Wasser gerichtet. Folglich verhält sich das Gesamtsystem aus Polymerteilchen und adsorbierten Tensiden hydrophil (Abbildung 3-11). Da der Durchmesser der Tensidhüllen in den effektiven Partikeldurchmesser eingeht, wird die Polymerteilchengröße durch diesen Effekt erhöht. [11]

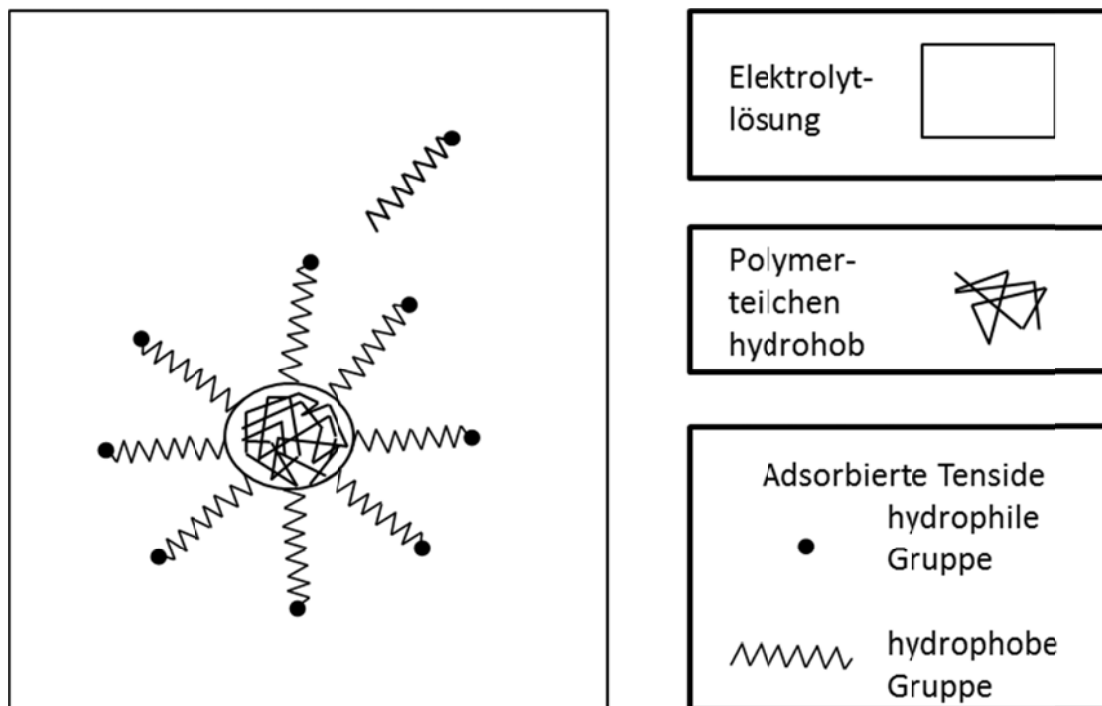


Abbildung 3-11: Stabilisierung durch Tenside infolge Mizellbildung [11]

Filmbildung

Damit sich ein Polymerfilm hinsichtlich seiner Verformungseigenschaften optimal ausbilden kann, muss die Temperatur während des Vorgangs oberhalb der Mindestfilmbildungstemperatur (MFT) liegen. Diese ist in erster Linie abhängig vom E-Modul der Dispersionspartikel und oftmals nahezu identisch mit der Glasübergangstemperatur T_G . Es gilt, je weicher die Polymerpartikel, desto geringer die Mindestfilmbildungstemperatur. Die Konstitution der Dispersion selbst oder der in ihr enthaltenen Substanzen können die Mindestfilmbildungstemperatur sowohl herabsenken als auch erhöhen. Nach BRODNYAN und KONEN bewirken beispielsweise „Comonomere mit hydrophilen Eigenschaften, welche nach der Polymerisation auch das Polymer charakterisieren, eine Mindestfilmbildungstemperatur, die unterhalb der Glasübergangstemperatur liegt. In diesem Fall wird die Wasseraufnahmekapazität des Polymers erhöht, wobei das zusätzliche Wasser im System wie ein Weichmacher fungiert.“ [21] Die Wirkungsweisen verschiedener Stabilisatoren wurde in [22] untersucht, mit dem Ergebnis, dass diese die Mindestfilmbildungstemperatur in beide Richtungen beeinflussen können. Der Vorgang der Filmbildung von Polymerdispersionen, die bspw. als Beschichtungen auf einem Substrat aufgetragen werden, ist ein irreversibler Prozess, der stark von der Umgebungsfeuchte und der Temperatur beeinflusst wird. Der Prozess verläuft nach VANDERHOFF [23] in den folgenden drei Phasen ab:

1. Phase: Verdunstung oder Entzug von Wasser und die daraus resultierende Ordnung der dispergierten Teilchen
2. Phase: Deformation der Polymerpartikel
3. Phase: Koaleszenz und Polymerkettendiffusion über die Partikelgrenzen hinweg

1. Phase

Die erste Phase ist durch die Aggregation der dispergierten Teilchen gekennzeichnet. Dabei lagern sich die Polymerteilchen aufgrund von Wasserverdunstung oder des Wasserentzugs durch bspw. kapillares Saugen des Untergrundes zu energetisch günstigen Strukturen aneinander. Im Idealfall verdunstet das Serum kontinuierlich und es entsteht eine dichte Kugelpackung. Beobachtet werden kann eine solche konstante Filmbildung lediglich bei Polymerdispersionen mit sehr geringen Anteilen an Fremdsubstanzen. In der Regel findet die Filmbildung auf einem Substrat mit nach innen wandernder Trocknungsfront statt. Ein Modell der Trocknungsfront ist in Abbildung 3-12 dargestellt.

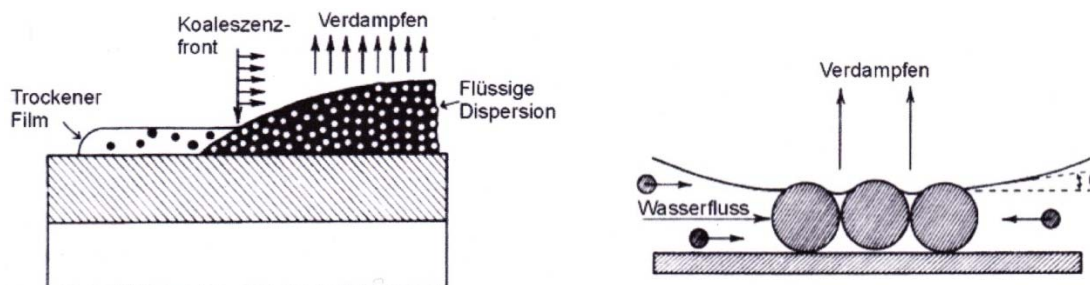


Abbildung 3-12: links: Verdunstung des Wassers aus der flüssigen Dispersion und Wachstum der Koaleszenzfront; rechts: Fluss von Wasser und Partikeln zu Bereichen der Verdunstung (verstärkt dort, wo der Wasserstand unterhalb der Teilchen liegt) [24]

2. Phase

Bei weiterem Wasserverlust geht die reversible Aggregation in die deformationsbedingte Agglomeration der Teilchen über. Vier verschiedene Theorien beschreiben diesen Vorgang, bei dem die Antriebskraft zur Deformation durch unterschiedliche Ansätze beschrieben wird.

Im ersten, 1951 von Dillon et al. aufgestellten Modell [25], dem **Trockenen Sintern**, wird die Änderung der Oberflächenspannung zwischen Polymer und Luft nach der vollständigen Verdunstung des Wassers als Triebkraft für den Deformationsprozess angesehen. Prinzipiell der gleiche Ansatz wurde von Vanderhoff et. al. in der Theorie des **Nassen Sinterns** verfolgt, mit dem Unterschied, dass die Deformation durch die sich ändernde Oberflächenspannung zwischen Polymer und Wasser während des Verdunstungsprozesses bewirkt wird. [26]

Die **Kapillartheorie** führt die für die Deformation verantwortlichen Kräfte darauf zurück, dass sich durch das gegenseitige Berühren der Teilchen Flüssigkeitsmenisken ausbilden. Die auf diese Weise entstehenden Kapillarkräfte, pressen die Teilchen aneinander, wobei die weichen Polymerpartikel deformiert werden und die weitere Verdunstung behindert wird. Inzwischen konnte in diversen Arbeiten auf diesem Gebiet (z. B. in [27]) gezeigt werden, dass die alleinige Wirkung der Kapillarkräfte nicht ausreicht, um die Polymerpartikel vollständig zu verformen.

Die **Diffusionstheorie** beschreibt die Entstehung einer Polymerhaut von der Oberfläche abwärts. Durch diese Schicht wird nach SHEETZ [27] die Entstehung von Kompressionsarbeit aus dem Dampfdruck des Wassers beschrieben, welche wiederum für die Partikeldeformation verantwortlich ist.

In späteren Arbeiten fanden Verschneidungen, Ergänzungen und Korrekturen dieser Theorien statt. Mitunter wurde der Einfluss von grenzflächenaktiven Stoffen und der Größe der Polymerpartikel untersucht. In der Zusammenfassung von STEWARD [21] ist eine Vielzahl von Forschungsarbeiten auf diesem Gebiet aufgeführt und erläutert.

3. Phase

Damit sich in der dritten Phase durch den vollständigen Wasserentzug ein geschlossener Polymerfilm bilden kann, müssen die Polymerketten der deformierten Polymerpartikel die Teilchengrenzen überwinden. Dieser Prozess wird als Koaleszenz oder AutohäSION bezeichnet, ein Begriff, der von VOYUTSKII [28] geprägt wurde. Er prognostizierte, dass der alleinige Kontakt zwischen den Polymerpartikeln nicht ausreicht, um einen stabilen und kontinuierlichen Film zu bilden.

Die Koaleszenz findet im Allgemeinen bei Temperaturen oberhalb der Glasübergangstemperatur statt und beinhaltet das Aufbrechen der hydrophilen Membranen, welche die Latexpartikel umgeben, und die beginnende Interdiffusion der Polymerketten durch die Partikel-Partikelgrenzschicht hindurch. Restwasser, welches in diesem Zustand noch enthalten ist, verlässt das System entweder durch kapillare, interpartikuläre Kanäle oder über Diffusion durch den sich bildenden Film. Die treibende Kraft für die Koaleszenz ist die Reduktion der Oberflächenenergie an der Partikeloberfläche. Ist die Stabilität der hydrophilen Membranen sehr hoch, kommt es beispielsweise zur Verzögerung der Koaleszenz. Durch Einflussfaktoren dieser Art kann die Koaleszenz im Extremfall sogar gänzlich verhindert werden, auch bei Temperaturen oberhalb T_G . [14], [21], [29], [30]

Dieser dreiphasige Ablauf der Filmbildung, der für polymere Beschichtungen auf einem Substrat gilt, ist nicht direkt übertragbar auf die Filmbildung in polymermodifizierten Mörteln und Betonen. In solchen Systemen nehmen das alkalische Milieu, die interpartikulären Wechsel-

wirkungen zwischen den polymeren und den mineralischen Komponenten, die intermolekularen Wechselwirkungen zwischen Makromolekülen und Ionen sowie die geringere Konzentration der Polymere Einfluss auf die vorgestellten Prozesse und Phasen. Des Weiteren erfolgt der Wasserverlust in der zuvor beschriebenen ersten Phase nicht durch Verdunstung, sondern in erster Linie durch die Hydratation des Zementes.

Für optimale Eigenschaften des Gesamtsystems sollten sich die Filme im Mörtel- bzw. Betongefüge so ausbilden, dass sich die Polymer- und Zementsteinphase gegenseitig durchdringen [29]. Damit die Polymerfilme nicht durch das Wachstum der Hydratationsprodukte, wie beispielsweise spitznadeliger Calciumsilicathydrate zerstört werden, sollte die Verfilmung der Dispersionen möglichst spät erfolgen und bereits gebildete Phasen mit einem gleichmäßigen Film überzogen werden. Eine ausführliche Zusammenfassung zur Mikrostrukturausbildung in kunststoffmodifizierten Mörteln und in diesem Kontext auch der Verfilmung der Polymere im Zementgefüge erfolgt in Kapitel 3.4.

3.2.2 Ausgewählte Copolymere und Schutzkolloide

Die Auswahl der zu untersuchenden polymeren Systeme ergab sich aus einem Kooperationsprojekt mit der Wacker Chemie AG Burghausen. Von dem Unternehmen wurden zwei Vinylacetat/Ethylen-Dispersionen (VAc/E) mit variierendem Stabilisatoranteil, eine Vinylchlorid/Ethylen-Dispersion (VCE) und eine Styren/Acrylat-Dispersion (SA) zur Verfügung gestellt. Allen Dispersionen ist die Art des Stabilisators, einem teilverseiften Polyvinylalkohol (PVOH), gemein. Die folgenden Unterkapitel widmen sich diesen Polymeren hinsichtlich ihrer Herstellung, Eigenschaften und Bedeutung im Bauwesen.

3.2.2.1 Vinylacetat/Ethylen

Das Polymer Vinylacetat/Ethylen ist ein Copolymer aus Vinylacetat und Ethylen. Diese beiden Monomere können radikalisch initiiert in beliebigen Mengenverhältnissen copolymerisiert werden. Als Resultat entstehen Copolymere mit statistischer Anordnung der Monomerbausteine in den Polymerketten $-\text{[C}_2\text{H}_4\text{]}_n-\text{[C}_4\text{H}_6\text{O}_2\text{]}_m-$.

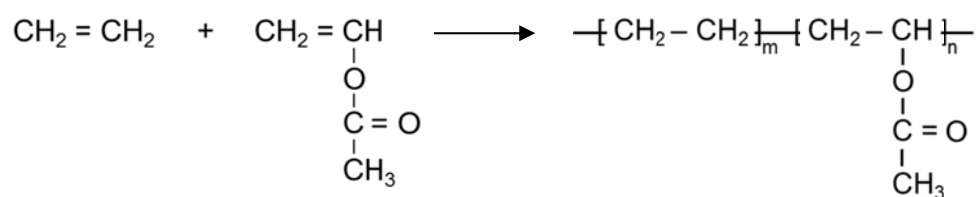


Abbildung 3-13: Copolymerisation von Ethylen und Vinylacetat

Die Eigenschaften und Einsatzmöglichkeiten der VAc/E-Copolymere lassen sich über das Molverhältnis von Ethylen und Vinylacetat vielfältig variieren. Kunststoffprodukte mit einem Ethylen-Anteil kleiner als 30 M.-% sind thermoplastisch und teilkristallin, dagegen sind Kunststoffe mit einem Vinylacetat-Gehalt zwischen ca. 40 – 70 M.-% überwiegend amorph. Mit steigendem Vinylacetat-Gehalt nimmt im Allgemeinen die Beständigkeit gegenüber den Einflüssen von Hitze, Öl und Lösemitteln zu. [31] Zunehmende Mengen an Ethylen führen anwendungstechnisch zu einer erhöhten Alkalibeständigkeit. Jedoch ist der Erhöhung des Ethylenanteils eine Grenze gesetzt, da sich mit steigendem Ethylengehalt eine zunehmende Weichheit des Copolymeres einstellt. [32]

3.2.2.2 Vinylchlorid/Ethylen

Vinylchlorid-Copolymere wie das Vinylchlorid/Ethylen entstehen durch die radikalische Polymerisation von Vinylchlorid $\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}$ und copolymerisierbaren Monomeren, in diesem Fall Ethen C_2H_4 .

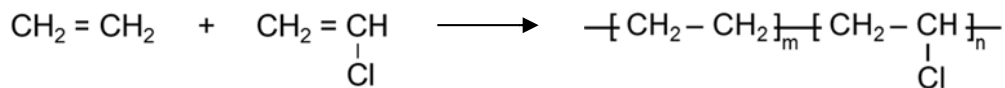


Abbildung 3-14: Copolymerisation von Ethylen und Vinylchlorid

Der Einsatz des Monomers Vinylchlorid kann der stark weichmachenden Wirkung von Ethylen und der damit verbundenen Oberflächenklebrigkeit des Polymers entgegenwirken. Des Weiteren verleiht dieses Monomer der verfilmten Dispersion ein hervorragendes Partikelbindungsvermögen und eine gute Beständigkeit gegen Alkalien und verdünnte Mineral-säuren. Die thermoplastischen Polymere sind in Ketonen, Estern und chlorierten Kohlenwasserstoffen löslich, jedoch unlöslich in Alkoholen und aliphatischen Kohlenwasserstoffen. [33]

3.2.2.3 Styren/Acrylat

Der Polymertyp Styren/Acrylat wird durch Copolymerisation von Styren C_8H_8 und Acrylsäureestern $\text{C}_2\text{H}_3\text{-COOR}$ hergestellt und kann Glasübergangstemperaturen zwischen $-50\text{ }^\circ\text{C}$ und $+30\text{ }^\circ\text{C}$ aufweisen.

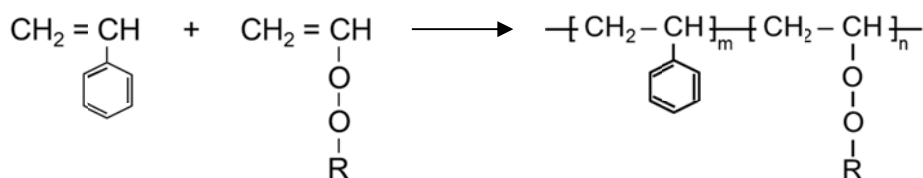


Abbildung 3-15: Copolymerisation von Styren und Acrylsäureestern

Styren/Acrylat-Dispersionen bilden Polymerfilme aus, die hydrophob sind und sich durch eine sehr hohe Alkali- (Verseifungs-) und Witterungsstabilität auszeichnen. Anhand der Wahl eines entsprechenden Acrylsäureesters ist die Hydrophobie des sich bildenden Polymerfilms einstellbar. Eine Copolymerisation von Styren mit Ethylhexylacrylat führt zu vergleichsweise hydrophoberen Polymerfilmen als eine entsprechende Copolymerisation mit Butylacrylat. Bei der Polymerisation werden die Doppelbindungen des jeweiligen Monomers unter Einfluss von Katalysatoren sowie Druck und Wärme aufgebrochen und die Einzelbausteine ohne Abspaltung von Nebenprodukten aneinandergereiht.

Hervorragend für nahezu jede Anwendung im Innen- und Außenbereich haben sich klassische Styren/Acrylat-Dispersionen mit einer Mindestfilmbildungstemperatur von 12 bis $14\text{ }^\circ\text{C}$ bewährt. Der Einsatz von weichen Dispersionen mit Glasübergangstemperaturen kleiner als $0\text{ }^\circ\text{C}$ ist vorzugsweise bei der Herstellung von Dachbeschichtungsmassen und rissüberbrückenden Systemen zu finden [32], [34].

3.2.3 Polyvinylalkohol

Das wasserlösliche Polymer Polyvinylalkohol (Kurzzeichen PVAL nach DIN EN ISO 1043-1:2009-01; auch PVOH oder PVA) gehört zu den Thermoplasten und ist der Gruppe der Vinylpolymere zugehörig. Polyvinylalkohole sind Polymere der allgemeinen Struktur $[-CH_2-CHOH-CH_2-CHOH-]_n$. Sie beinhalten vorwiegend 1,3-diol-Einheiten. Der Anteil von 1,2-diol-Einheiten liegt bei weniger als zwei Prozent, dennoch ist er maßgeblich für einige Eigenschaften, wie beispielsweise das Quellverhalten von PVOH-Filmen in Wasser, verantwortlich. Polyvinylalkohol besitzt trotz der unregelmäßigen Anordnung von Seitenketten kristalline Bereiche. Der Grad der Kristallinität ist im Wesentlichen abhängig von der bei der Herstellung erlangten Struktur und der expositionsbedingten Vorgeschichte.

3.2.3.1 Herstellung

1924 gelang es HERRMANN und HAEHNEL erstmals Polyvinylalkohol durch die Verseifung von Polyvinylestern mit stöchiometrischen Mengen Natronlösung herzustellen. Die Weiterentwicklung des Herstellungsverfahrens (1932) durch HERRMANN, HAEHNEL und BERG findet noch heute nahezu ausschließlich Anwendung [35; 36]. Dabei erfolgt die Herstellung von Polyvinylalkohol, im Gegensatz zu den meisten Vinylpolymeren, nicht durch einfache Polymerisation des entsprechenden Monomers. Er wird durch Umesterung oder Hydrolyse (Verseifung) organischer Ester hergestellt. Neben Vinylestern und Derivaten verschiedener Carbonsäuren werden vorzugsweise Vinylacetate verwendet. Dieser hauptsächlich eingesetzte Ausgangsstoff entsteht durch die Addition von Essigsäure an Ethylen (Abbildung 3-16) in Anwesenheit von Palladiumsalzen, Kupfer-II-Salzen und Sauerstoff (oxidative Acetylierung). [37]

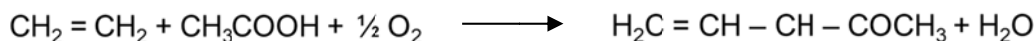


Abbildung 3-16: Reaktion von Ethylen und Essigsäure zu Vinylacetat und Wasser

Das so entstandene Vinylacetat polymerisiert leicht unter Einwirkung von Wärme, Licht oder Peroxiden zu Polyvinylacetat (Abbildung 3-17), welches sich durch den Einsatz von Methanol durch Umesterung zu Polyvinylalkohol (Abbildung 3-18) umwandeln lässt.

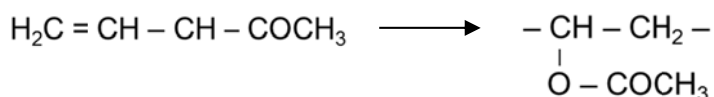


Abbildung 3-17: Polymerisation von Vinylacetat zu Polyvinylacetat

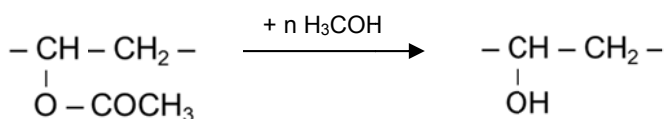


Abbildung 3-18: Verseifung von Polyvinylacetat zu Polyvinylalkohol

Die Verseifung des Polyvinylalkohols ist im Regelfall nicht vollständig und der Grad der Verseifung wird bei industriell hergestellten PVOH vom Hersteller angegeben. Bei Verseifungsgraden von 98 – 99 Mol-% (vollverseift) bzw. 87 – 89 Mol-% (teilverseift) enthalten sie noch einen entsprechenden Restgehalt an Acetylgruppen. Durch die Variation der Katalysatorkonzentration, der Polymerisationstemperatur und -dauer sowie des Verhältnisses von Vinylacetat zu Methanol kann die Molekularmasse und der Restgehalt an Acetylgruppen in der Polymerstruktur gesteuert werden. Die Verteilung der Acetylgruppen wird durch die Wahl des Katalysators gesteuert. In diesem Zusammenhang führt eine alkalische Verseifung vorwiegend zu einer blockförmigen, während die sauer katalysierte Hydrolyse eine statistische Verteilung zu Folge hat [38].

3.2.3.2 Eigenschaften

Die Löslichkeit von Polyvinylalkohol in Wasser und in einigen stark polaren Lösemitteln (z. B. Dimethylsulfoxid, Formamid) ist abhängig vom Verseifungsgrad. Die bei unvollständiger Verseifung entstehenden zahlreichen Störstellen durch die Acetylreste setzen die Kristallisation herab, was eine gut Löslichkeit in Wasser zur Folge hat. Die schlechtere Löslichkeit von PVOH mit 98 Mol-% oder mehr beruht auf der Bildung von Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Hydroxylgruppen. Ebenso wie eine erhöhte Wärmezufuhr schwächt ein steigender Anteil an Acetylgruppen diese Bindungen. Ein weniger verseiftes Polymer lässt sich somit leichter in Wasser lösen, als ein vollständig verseiftes Polymer. Eine Reduzierung der Wasserlöslichkeit lässt sich durch Nachbehandlung mit Aldehyden, durch Komplexierung mit Kupfer- oder Nickel-Salzen oder durch Behandlung mit Dichromaten, Borax oder Borsäure einstellen [39], [40]. Die Lösevorgänge werden des Weiteren von der Molekülgröße der Polymere bestimmt, wobei ein geringes Molekulargewicht ein schnelleres Lösen bewirkt.

Die Viskosität von wässrigen PVOH-Lösungen ist ebenfalls eine Funktion des Hydrolysegrades und der Temperatur. Vollverseifung und niedrige Temperaturen ergeben bei gleichem Polymerisationsgrad höher viskose Lösungen als Teilverseifung und tiefe Temperaturen. Zudem führt die Erhöhung der PVOH-Konzentration zu einer Zunahme der Viskosität.

Weitere vom Hydrolysegrad abhängige Eigenschaften sind der Schmelzpunkt und die Glasübergangstemperatur. In diesem Zusammenhang spielt zudem noch die Anordnung der Seitenketten im Makromolekül eine Rolle.

Polyvinylalkohol besitzt eine ausgesprochen hohe Affinität zu Fasern, Füllstoffen und Pigmenten. In verschiedentlichen Anwendungen, wie beispielsweise der Papierherstellung, wird die daraus resultierende hohe Klebkraft bzw. das hervorragende Partikelbindungsvermögen genutzt.

Aus PVOH-Lösungen hergestellte Filme können hohe Zugfestigkeiten aufweisen, die jedoch mit steigender Feuchteexposition erheblich gemindert werden. Das Wasser wird dabei in die Struktur eingelagert und schwächt auf diese Weise physikalische Bindungen zwischen den Hauptketten.

3.2.3.3 Verwendung

Der Polyvinylalkohol ist aufgrund seines hohen Partikelbindungsvermögens, der guten Barriereigenschaften gegenüber hydrophoben Substanzen, seiner Lagerungsstabilität und der physiologischen Unbedenklichkeit ein hervorragender Ausgangsstoff für zahlreiche Anwendungen, bspw. in der Medizin und der Kosmetikindustrie.

Auch in der Baustoffbranche werden Polyvinylalkohole vielfältig eingesetzt. So hat sich die Verwendung als Antiblockmittel oder Sprühhilfe bei der Herstellung von redispergierbaren Pulvern für die Trockenmörtelherstellung bewährt und durchgesetzt [12]. Des Weiteren werden sie als Schutzkolloide für die Stabilisierung von Polymerdispersionen verwendet. Bei der Polymerisation von Kunststoffdispersionen verankern sich die Makromoleküle des PVOH entweder kovalent oder adsorptiv auf der sich bildenden Polymerpartikeloberfläche und bewirken somit die Stabilisierung des Systems während und nach der Polymerisation [38]. Teilverseifte Polyvinylalkohole besitzen ein größeres Stabilisationsvermögen als vollverseifte.

Bei der Modifikation von Mörteln und Betonen mit PVOH-stabilisierten Polymerdispersionen gelangt der PVOH auf indirektem Weg in das zementäre System, doch auch die direkte Modifikation solcher hydraulischen Baustoffe mit PVOH-Lösungen wird praktiziert [41]. Im Ergebnis der direkten Modifikation mit Polyvinylalkohol bewirken bereits geringe Zugabemengen (bis etwa 3 % bezogen auf die Zementmenge) Eigenschaftsänderungen hinsichtlich des Wasserrückhaltevermögens, des Fließverhaltens und der Haftzugfestigkeit [42]. Weiterhin können ein besseres viskoses Verhalten und eine verbesserte Mörtel- bzw. Betonhomogenität eingestellt werden, so dass Bluten und Sedimentationserscheinungen erheblich vermindert werden. Zudem verhindern diese löslichen Polymere das Verdunsten des Wassers aus dem Mörtel bzw. dem Beton, indem sie die Wassermoleküle mit ihren hydrophilen Enden fixieren, was einer inneren Nachbehandlung entspricht.

Für die direkte Modifizierung wird eine zuvor hergestellte PVOH-Lösung mit dem Anmachwasser vermischt, wodurch unweigerlich gewährleistet ist, dass sich das gelöste Polymer beim Anmischen des Leimes homogen im gesamten Gefüge verteilt. Der Löseprozess an sich findet unter Zufuhr von Wärme und stetigem Rühren statt. Der Lufteintrag, der beim Anmischen von PVOH-modifizierten Mörteln und Betonen vermehrt geschieht, begünstigt das Entstehen von Mikroluftporen. Die im Leimgefüge wie Kugellager wirkenden Luftporen bewirken eine verbesserte Verarbeitbarkeit.

Da die Polyvinylalkoholmakromoleküle in der Grenzfläche zwischen Polymerpartikeln und der zementären Umgebung angesiedelt sind, werden deren Eigenschaften maßgeblich Einfluss auf das Verhalten schutzkolloidstabilisierter Polymerpartikel im polymermodifizierten Zementleim haben, insbesondere im Hinblick auf die Adsorption auf zementären Phasen. Es kann jedoch davon ausgegangen werden, dass ein Teil des Polyvinylalkohols während des Mischprozesses in die Porenlösung übergeht, also von den Oberflächen der Polymere desorbiert. Folglich ist damit zu rechnen, dass die Oberflächen der unterschiedlichen Copolymere ebenfalls in die Suspension hinein wirksam werden. Inwiefern sich die variierenden chemischen Zusammensetzungen der Copolymere und die unterschiedlichen Verseifungsgrade der Polyvinylalkohole auch im PCC wiederfinden, war u. a. Gegenstand der Untersuchungen, denn sowohl die löslichen als auch die partikulären Polymere weisen im alkalischen Milieu dissoziierbare Gruppen auf.

3.3 Zementäre Systeme

Die Hydratation von Portlandzement ist seit Jahren Gegenstand der Forschung. An dieser Stelle werden die wesentlichen Erkenntnisse zur ganzheitlichen Beschreibung der chemischen Abläufe dargestellt und im Einzelnen die Hydratationsprozesse der beiden Klinkerphasen C_3A und C_3S beschrieben.

Die Reaktion von Portlandzement mit dem Anmachwasser ist ein Vorgang, der durch Lösungs- und Fällungsreaktionen geprägt ist, die wiederum von den Eigenschaften der einzelnen Ausgangsstoffe sowie von den Umgebungsbedingungen und den gewählten Parametern, wie beispielsweise dem w/z-Wert, abhängen. Dass auch die Zugabe polymerer Additive Einfluss auf den Verlauf der Hydratation nimmt, wurde bereits mehrfach veröffentlicht. Eine Auseinandersetzung mit dieser Thematik erfolgt in Kapitel 3.4.

Die Zementhydratation umfasst eine Vielzahl chemischer Prozesse, welche sowohl nacheinander, als auch nebeneinander ablaufen. Diese Prozesse lassen sich jeweils in eine der folgenden Kategorien einordnen [43]:

1. Die *Lösung/Dissoziation*, welche die Trennung molekularer Einheiten von der Oberfläche eines Feststoffes bei Kontakt mit Wasser bedeutet.
2. Die *Diffusion* beschreibt den Transport der gelösten Bestandteile durch das Porenvolumen des Zementleimes bzw. entlang der Oberflächen der Partikel in einer Adsorptionsschicht.
3. Das *Wachstum* umfasst die Aufnahme molekularer Einheiten in die Struktur eines Kristalls oder amorphen Partikels innerhalb dessen Adsorptionsschicht.
4. *Keimbildung* - Start der Ausfällung von festen Partikeln entweder heterogen auf festen Oberflächen aufwachsend oder homogen in der Lösung vorliegend.
5. *Komplexbildung* ist die Reaktion zwischen einfachen Ionen zur Bildung von Ionenkomplexen oder an Feststoffoberflächen adsorbierter, molekularer Komplexe.
6. *Adsorption* ist die Akkumulation von Ionen oder anderen molekularen Einheiten an einer Grenzschicht, z. B. an der Oberfläche eines in Flüssigkeit suspendierten Partikels.

Der grundsätzliche zeitliche Ablauf der Zementhydratation lässt sich entsprechend des in Abbildung 3-7 dargestellten Thermogramms in vier Perioden einteilen.

Die anfängliche **Initialperiode** (Phase I) ist durch die exotherme Reaktion durch die Benetzung der zementären Oberflächen mit Wasser, sowie durch eine erste Hydratationsreaktion des C_3A mit dem als Abbinderegler eingesetzten Sulfatträger gekennzeichnet. Es bildet sich primärer Ettringit in Form kurzer Kristalle mit einer Größe von 100 bis 400 nm auf der Oberfläche des Aluminats. Die Initialperiode erstreckt sich über die ersten Minuten nach dem Anmachen des Zementes mit Wasser. In der anschließenden **dormanten Periode** (Phase II), auch Ruhestadium genannt, kommt die Reaktion des Aluminats mit dem Calciumsulfat weitestgehend zum Erliegen und es sind nur noch geringe Reaktionsumsätze festzustellen.

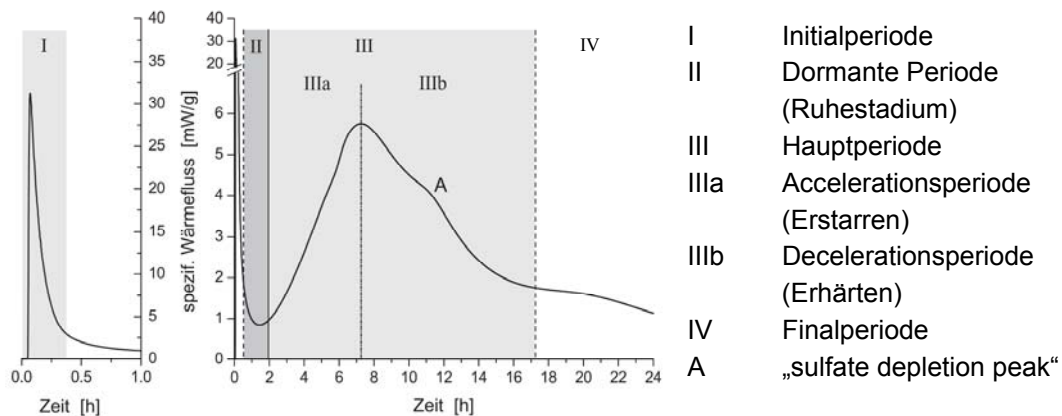


Abbildung 3-19: Schematisches Thermogramm der frühen Zementhydratation (entnommen aus [44], nach [45] und [46])

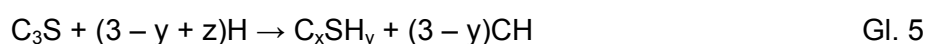
Die Hauptperiode der Zementhydratation wird durch die **Accelerations**- (Phase IIIa) und die **Decelerations**periode (Phase IIIb) gekennzeichnet. Während der Hauptperiode erfolgen die Bildung von spitznadeligen C-S-H-Keimen und das Wachstum μm -großer tafeliger Portlanditkristalle ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) aus den Klinkerphasen Alit (C_3S) und Belit (C_2S). Insbesondere im Hydratationsverlauf von Portlandzementen existiert neben dem Maximum der Silicatreaktion oftmals ein zweites, weniger stark ausgeprägtes Maximum (Schulter). Untersuchungen von HESSE et al. [47] erklären das Auftreten dieses „sulfate depletion peaks“ basierend auf kalorimetrischen und röntgendiffraktometrischen Analysen mit einer verstärkten Ettringitbildung. Es wird angenommen, dass sich nach der Initialphase eine röntgenamorphe Aluminatphase bildet, die als Depot für eine kontinuierlich stattfindende Ettringitbildung dient. Nach etwa 12 Stunden geht erneut C_3A in Lösung, was wiederum mit dem Freiwerden von Wärme verbunden ist. JANSEN et al. [48] bestätigten in weiterführenden Untersuchungen diese Schlussfolgerungen, wobei der Beweis der Existenz einer als Reservoir dienenden röntgenamorphen Aluminatphase noch aussteht.

Nach dem Abklingen der Hauptperiode verlaufen die weiteren Reaktionen auf einem sehr niedrigen Intensitätsniveau und über einen langen Zeitraum hinweg. Im Laufe dieser **Finalperiode** (Phase IV) wachsen die nadelförmigen C-S-H-Phasen bis auf eine Länge von 1 bis 2 μm mit einem Durchmesser bis ca. 50 nm und verzahnen sich ineinander. Das Gefüge verdichtet sich und der Zementstein erhält seine stabile und feste Matrix. [49]

3.3.1 Hydratation der Calciumsilicate

Ein Hauptbestandteil von Portlandzementklinker und die wichtigste Klinkerphase für die frühe Festigkeitsentwicklung ist das Tricalciumsilicat (C_3S). Bei der Reaktion des C_3S mit Wasser werden entsprechend der Zementhydratation verschiedene Phasen durchlaufen.

Die dabei entstehenden Hydratationsprodukte sind C-S-H-Phasen der allgemeine Zusammensetzung C_xSH_y und Portlandit. In Abhängigkeit vom Wasserangebot können sich aus den kalkübersättigten Silicaten verschiedene Formen der C-S-H-Phasen ausbilden. Aus diesem Grund kann für die Reaktion von C_3S mit Wasser nur die allgemeine Formel angegeben werden:



Es wird je nach Zahlenwert für x und y nach C-S-H(I) und C-S-H(II) unterschieden, wobei x den variablen Wasseranteil und y das Ca/Si-Verhältnis angibt. Dieser liegt üblicherweise zwischen 1,5 und 2,2 [50]. $C_3S_2H_4$ gilt als durchschnittliche Zusammensetzung für die C-S-H-Phasen bei der Normalerhärtung. Welche Art letztendlich entsteht, ist in erster Linie vom w/z-Wert abhängig. Je mehr Wasser zu Verfügung steht, desto kalkärmer sind die Hydratationsprodukte [51]. Die Calciumsilicathydrate sind im Gegensatz zum ebenfalls entstehenden Portlandit röntgenamorph, jedoch lässt sich der Verlauf der Hydratation auf Grundlage von ESEM-Untersuchungen von STARK et al. [51] wie folgt beschreiben:

Direkt nach der Zugabe von Wasser bildet sich um die einzelnen Alit-Körner eine Reaktionsschicht, welche anfangs eine Dicke zwischen 20 und 30 nm besitzt. Aufgrund der Umhüllung wird der Stofftransport zwischen Lösungsphase und Alitkorn behindert, was eine Verminderung der Reaktionsgeschwindigkeit zur Folge hat. Die Reaktionsschicht unterliegt im weiteren Verlauf der Hydratation einem strukturellen Wandel, d. h. zwischen 40 und 140 Minuten Reaktionszeit wird aus der relativ glatten Reaktionsschicht eine schwammartige Umhüllung mit höherer spezifischer Oberfläche, welche aus faden- bis folienartigen C-S-H-Phasen besteht. Während die Umhüllung um das C_3S -Partikel offener wird, steigt das Inlösungsgehen des C_3S an und innerhalb der Wabenstruktur kommt es zur Keimbildung von Calciumhydroxid. Dabei handelt es sich um kristalline Verbindungen, die als pseudohexagonale Kristalle aus der übersättigten Calciumlösung ausfallen.

Im weiteren Verlauf der Hydratation bilden sich zunehmend stumpfnadelige C-S-H-Fasern mit einer Länge von 200 nm bis 300 nm und große, plattige Portlandit-Kristalle ($\varnothing \approx 50 \mu m$). Aus den stumpfnadeligen C-S-H-Fasern entwickelt sich mit der Zeit eine spitznadelige Form. Diese Nadeln verzahnen sich ineinander und bewirken somit die hohe Druckfestigkeit des Gefüges. [51],[52]

Die Hydratation des C_2S läuft auf ähnliche Weise ab, wie die des Alits, jedoch verläuft sie aufgrund des geringeren Calciumgehaltes wesentlich langsamer und es werden geringere Mengen Portlandit gebildet (Gl. 6). Davon abgesehen unterscheiden sich die Reaktionsprodukte des Belits in ihrer Morphologie kaum von denen des Alits. [51]

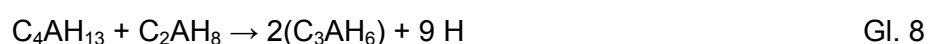


3.3.2 Hydratation der Calciumaluminate

Ohne Abbinderegler

Die Klinkerphase mit der höchsten Reaktivität ist das Calciumaluminat (C_3A). Die Hydratation des C_3A erfolgt ohne die Zugabe eines Abbindereglers sehr schnell und unter hoher Wärmeentwicklung. Es gibt zwei Modifikationen des Calciumaluminates, orthorhombisches und kubisches C_3A , wobei die Reaktion des letzteren mit Wasser wesentlich schneller verläuft.

Unmittelbar nach der Zugabe des Anmachwassers entstehen dünntafelige Calciumaluminathydrate. Zunächst erfolgt dabei die Bildung von instabilem C_4AH_{13} und C_2AH_8 (Gl. 7), welche sich anschließend in stabiles C_3AH_6 (Gl. 8) umwandeln.



Calciumaluminathydrate bilden ein kartenhausähnliches Gefüge aus, mit dem die Zwischenräume der einzelnen Partikel überbrückt werden. [51],[53]

Die hohe Wärmeentwicklung und die schnelle Verfestigung des Gefüges machen es unmöglich, ein solches Material in der Baupraxis anzuwenden. Um das Abbindeverhalten des C_3A zu steuern, werden Zementen Sulfatträger als Abbinderegler hinzugegeben.

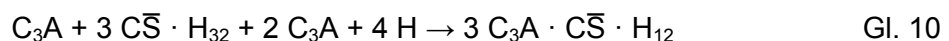
Mit Abbinderegler

Durch die Zugabe von Sulfat zum C_3A wird das Erstarren verzögert und es entsteht ein anderes Gefüge. Anstelle der CAH-Phasen bildet sich entsprechend der folgenden Gleichung Gl. 9 zunächst eine Ettringithülle.



Durch diese Hülle wird der Stofftransport von Wasser und Sulfationen in das C_3A -Korn behindert und die Reaktionsgeschwindigkeit deutlich verringert. Diese Passivierung ist teilweise durchlässig für Wasser und Sulfat-Ionen, weshalb die weitere Hydratation diffusionskontrolliert verläuft.

An der Grenzfläche zwischen C_3A und Ettringit kommt es langsam zu einer weiteren Ettringitbildung, die durch den Kristallisationsdruck zum Absprengen der äußeren Ettringithülle führt. Durch diesen Vorgang und einer parallel dazu stattfindenden Rekristallisation von kurz- zu langstieligem Ettringit (Länge bis 2,5 μm) mit gut ausgebildeten Kristallen kommt es zu einer verstärkten Umsetzung von C_3A . Wie viel Ettringit entsteht ist letztendlich abhängig von der SO_4^{2-} -Ionenkonzentration in der Porenlösung. Ist das Sulfat aufgebraucht bilden sich aus dem verbleibenden C_3A Monosulfate und sulfatfreie Calciumaluminat. Sobald die Sulfatkonzentration unter einen kritischen Wert fällt, wird Ettringit instabil und wandelt sich der folgenden Gleichung Gl. 10 entsprechend in Monosulfat um.



Treten stattdessen die reinen Calciumaluminathydrate C_4AH_{13} und C_2AH_8 auf, liegt ein starker Sulfatmangel vor.

Bei der Hydratation des Calciumaluminatferrits bilden sich prinzipiell ähnliche Hydratationsprodukte wie bei der Hydratation von C_3A , wobei das Aluminium anteilig durch Eisen ersetzt ist. Im Vergleich verläuft die Reaktion jedoch wesentlich langsamer, je höher der Eisenanteil ist. [51]

3.3.3 Porenlösung

Die Zusammensetzung der Porenlösung von Zementsteinen beziehungsweise Mörteln oder Betonen lässt Aussagen zur Bildungswahrscheinlichkeit von Hydratationsprodukten zu. Aus den Ionenkonzentrationen der Porenlösung können Informationen zu den Phasen im Zementstein und ihren vorliegenden Sättigungen zu bestimmten Hydratationszeiten abgeleitet werden [54]. Die zeitabhängigen Veränderungen der Ionengehalte werden vor allem durch die bei der Hydratation ablaufenden Reaktionen bestimmt, wobei verschiedene Klinkerphasen unterschiedlich schnell aufgelöst werden [55]. In der Konsequenz stellt sich ein dynamisches Gleichgewicht zwischen den Hydratationsprodukten, den unreaktierten Zementbe-

standteilen und den in der Porenlösung enthaltenen Ionen ein. In der Anfangsphase bewirkt die Zugabe von Wasser zum Zement das Inlösengehen leicht löslicher Alkalisulfate des Klinkers und des Erstarrungsreglers, sowie geringer Anteile C_3A und C_3S . So liegen zu frühen Zeitpunkten der Hydratation Calcium-, Hydroxid- und Sulfat-Ionen sowie die Alkali-Ionen Natrium und Kalium in höheren Konzentrationen vor. Letztere bestimmen maßgeblich den pH-Wert der Porenlösung, welcher bspw. bei der Verwendung von Portlandzement bis zu $pH = 13$ betragen kann [55].

Nach der frühen Phase, insbesondere während der ersten zwölf Stunden der Hydratation, verändern sich die hohen Ionenkonzentrationen nicht wesentlich. Es besteht ein Gleichgewicht zwischen der kontinuierlichen Auflösung der Zementphasen und der Ausfällung der Hydratationsprodukte. Mit fortschreitender Hydratation werden die Konzentrationen der Calcium- und Sulfat-Ionen deutlich geringer, Ionen, die bei der Bildung von Ettringit und anderen Calciumsulfataluminathydrat-Phasen verbraucht werden. Im Gegenzug steigen die Alkali-Ionenkonzentrationen und analog dazu der pH-Wert an. Die Veränderung der Zusammensetzung der Porenlösung mit fortschreitender Hydratation ist in Abbildung 3-20 für zwei Portlandzemente dargestellt.

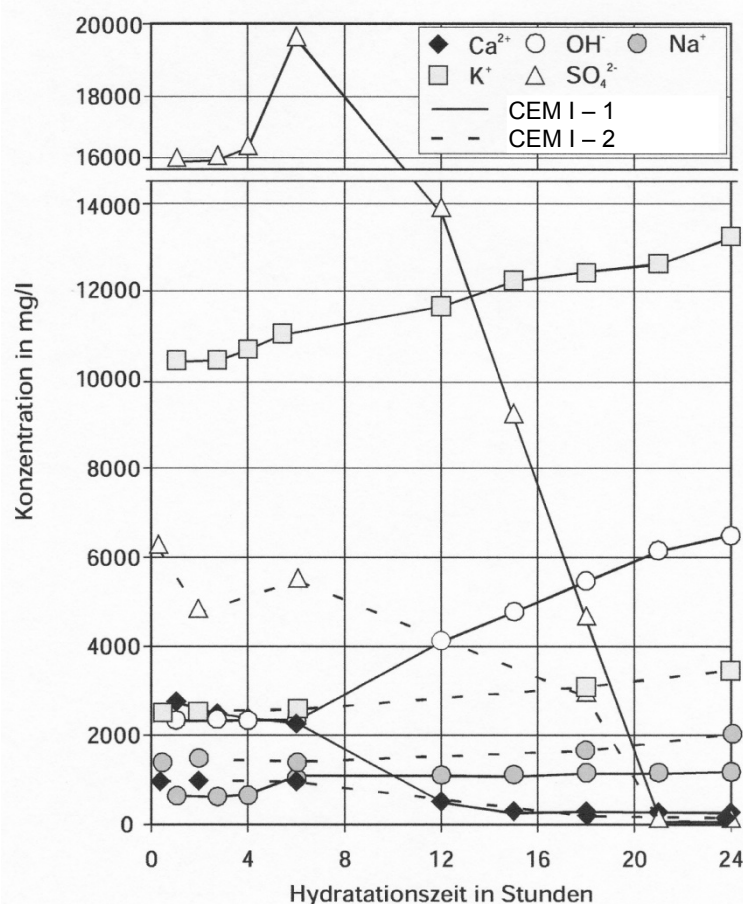


Abbildung 3-20: Zusammensetzung der Porenlösungen zweier Zementsteine aus verschiedenen Portlandzementen in Abhängigkeit von der Hydrationsdauer (Zusammenstellung entnommen aus [56])

Die beschriebenen Zusammenhänge sind abhängig vom Alkaligehalt des Zements, dem Sulfatisierungsgrad der Alkalien, der Art und Menge des Sulfatträgers und der Reaktionsfähigkeit des Calciumaluminates.

Die Zugabe polymerer Additive beeinflusst die Lösungs- und Fällungsprozesse während der frühen Zementhydratation z. T. erheblich. Die Konstitution der Zementleimporenlösung variiert sowohl durch verzögertes, als auch durch vermehrtes Inlösunggehen von Ionen. In diesem Zusammenhang fallen Hydratationsprodukte später oder früher oder in veränderter Zusammensetzung aus. Die Mechanismen der Hydratation, wie beispielsweise der Beginn der Acceleration, also der Start der Silicatreaktion, sind sehr sensibel gegenüber „Störungen“ durch polymere Additive. Diese Störungen werden beispielsweise durch die Adsorption polymerer Partikel bedingt, die einen Wasserzutritt zum Klinker ver- oder behindern und somit die Lösungsgeschwindigkeit und die Keimbildung verzögern. In diesem Zusammenhang spielen die Zugabemengen und auch das Filmbildungsverhalten im alkalischen Milieu eine wichtige Rolle, da Polymeragglomerate und -filme wie Barrieren wirken können oder Ionen aus der Porenlösung voneinander abschirmen. Des Weiteren können zugefügte Polymere in Abhängigkeit ihrer chemischen Zusammensetzung sowie weitere aus dem Herstellungsprozess stammende Substanzen mit gelösten Ionen wechselwirken oder Verbindungen eingehen, die dann wiederum nicht mehr zur Zementsteinphasenbildung zur Verfügung stehen.

Die messtechnische Erfassung und detaillierte Beschreibung dieses sehr komplexen Wechselspiels der Komponenten des PCCs im frühen Stadium der Hydratation ist sowohl für die Hersteller, als auch für die Anwender von gesteigertem Interesse und somit auch in der Forschung aktueller denn je. Das folgende Kapitel befasst sich daher mit Forschungsarbeiten, die diese Zusammenhänge zum Thema haben und die Grundlage für die eigenen Untersuchungen mit verschiedenen maßgeschneiderten Modelldispersionen bilden. Der Fokus der Recherche liegt insbesondere auf den Wechselwirkungen zwischen den Makromolekülen und den Ionen der Zementleimporenlösung sowie dem Prozess der Adsorption zum Zeitpunkt des Mischens.

3.4 Mikrostrukturausbildung in kunststoffmodifizierten Mörteln und Betonen

In den 1920er Jahren wurden die ersten Polymermodifikationen von zementgebundenen Mörteln und Betonen entwickelt [57]. Seitdem werden weltweit Forschungen an polymermodifizierten Zementleimen, Mörteln und Betonen betrieben. Dabei wurden verschiedene Eigenschaftsprofile und Modelle zur Strukturausbildung von PCC aufgestellt. Ein erstes Modell zur Beschreibung der Polymer-Zement-Matrix im PCC lieferte OHAMA [58], der die Mikrostrukturausbildung in drei wesentlichen Schritten beschreibt. Ihm zufolge liegen die Komponenten zunächst homogen verteilt in der Suspension vor. Die Hydratation des Zementes und die Filmbildung laufen weitestgehend nacheinander ab, wobei sich die Polymerpartikel zunächst teilweise und im zweiten Schritt in einer dichten Packung an die nichthydratisierten und die hydratisierten Zementteilchen anlagern. Im erhärteten Gefüge liegen die Polymere dann als Filme oder Membranen an den Hydratphasen an.

Diese Modellvorstellung wurde im Laufe der Jahre ein ums andere Mal ergänzt, geändert und korrigiert und es stellten sich die nachfolgenden Probleme dar. [29],[59],[60]

1. Die unterschiedlichen Untersuchungen und Arbeiten zeigten vor allem, dass bei Verwendung scheinbar identischer Polymerzusätze widersprüchliche Frisch- und Festbeeigenschaften ermittelt wurden.
2. Die aufgestellten Theorien zur Mikrostrukturausbildung sind zumeist sehr allgemein und für alle Polymersysteme gleichermaßen zutreffend beschrieben. Auf Unterschiede in der Polymerzusammensetzung und Stabilisierung wird selten eingegangen.
3. Des Weiteren werden die zeitlichen Prozesse lediglich globalisiert dargestellt und die Ursachen einer differenzierten Strukturausbildung nicht betrachtet.

Untersuchungen von DIMMIG-OSBURG [29] im Jahr 2004 ergaben, dass ein sinnvolles Modell der Mikrostrukturentwicklung nur erstellt werden kann, wenn die Wechselwirkungen aller beteiligten Komponenten (Zement, Polymer, Additive) bekannt sind und die initiale Adsorption von Polymeren unmittelbar nach dem Mischen Berücksichtigung findet.

Durch die Verbesserung der Untersuchungsmethoden in den letzten Jahren konnten die Vorgänge der Zementhydratation immer detaillierter erforscht werden [59]. Folglich konnten auch die Erhärtungsmechanismen und die Mikrostrukturausbildung der PCC immer genauer beschrieben werden.

Modell zur Kinetik der Mikrostrukturausbildung nach DIMMIG-OSBURG (2005)

In der Modellvorstellung von DIMMIG-OSBURG [61] wird erstmalig auf die verschiedenen Polymersysteme und deren differenzierte Strukturausbildungen über den zeitlichen Verlauf im PCC eingegangen. Die Mikrostrukturausbildung der PCC in den ersten 24 Stunden der Hydratation des Zementes kann dabei folgendermaßen verallgemeinert werden.

1. Unmittelbar nach dem Mischen der Komponenten werden die Polymere unterschiedlich stark von den Zementteilchen adsorbiert. Der Grad der Adsorption hängt von den Additiven der organischen Zusätze (Schuttkolloide, Emulgatoren, Antiblockmittel etc.), der chemischen Natur der Polymere und wesentlich von der Teilchengröße der Polymere ab. Sehr kleine Teilchen können die Oberfläche des Zementes dicht belegen und trotzdem wird nur ein geringer Polymeranteil aus der wässrigen Phase entzogen. Es bilden sich Ettringit und in Abhängigkeit vom Zement Syngenit.
2. Je nach Adsorptionsgrad und chemischer Zusammensetzung der Dispersion bzw. des redispergierbaren Pulvers wird die Hydratation des Zementes im Vergleich zu einem nichtmodifizierten Mörtel reduziert.
3. Wenn die Mindestfilmbildungstemperatur niedriger ist als die Umgebungstemperatur, verschmelzen die kugelförmigen Polymerteilchen. Diese Filme entstehen zwischen den Zementteilchen aus nicht adsorbierten Polymerpartikeln und befinden sich dann in den Poren und Zwickeln. Adsorbierte Polymere verfilmen auf den Zementteilchen. Bei ausreichend geringer MFT findet die Filmbildung bereits kurze Zeit nach dem Mischen der Komponenten statt. Ist die MFT höher als die Verarbeitungstemperatur, lagern sich die Polymerteilchen nur aneinander und verschmelzen nicht. Hier kann eine nachträgliche Erwärmung zu einer Verschmelzung der Polymerpartikel führen.
4. Mit fortschreitendem Wasserentzug wird das Gefüge dichter. Die Polymere werden nicht nur zusammengedrängt bzw. verkapseln den Zement, sondern werden von den

sich bildenden Hydratphasen durchwachsen. Die organische und anorganische Matrix durchdringen einander.

5. Je kleiner die Polymerteilchen sind, desto homogener ist die Struktur des modifizierten Zementsteins, insbesondere dann, wenn die Polymerteilchen weitestgehend von den Zementpartikeln adsorbiert wurden. Je dichter die Oberfläche der Zement- bzw. Klinkerteilchen von den Polymerpartikeln bedeckt ist, desto stärker wird ihre Hydratation verzögert. Dies ist hauptsächlich auf die Behinderung des Wassertransportes zurückzuführen. Die Verzögerung der Hydratation äußert sich in einer späteren Bildung der C-S-H-Phasen und im wesentlich verzögerten Wachstum der Ettringitkristalle, aber auch in der geringeren Hydratationswärme im Untersuchungszeitraum.
6. Bereits nach drei Tagen entspricht die Zusammensetzung der Porenlösung der PCC im Wesentlichen der eines üblichen Portlandzementes.

DIMMIG-OSBURG beschreibt weiterhin, dass die Wechselbeziehungen von organischen und anorganischen Teilchen primär aus Adsorptionsreaktionen, Agglomerationen sowie der Behinderung der Hydratation bestehen. Die Mikrostrukturausbildung ereignet sich vorrangig in den ersten 24 Stunden der Zementhydratation. [59],[60]

In den folgenden Unterkapiteln werden die zuvor genannten Hauptaspekte - die Zementhydratation, die Polymeradsorption und das Filmbildungsverhalten im alkalischen Milieu - separat betrachtet. Auch die eigenen Untersuchungen befassen sich maßgeblich mit der messtechnischen Erfassung dieser drei Vorgänge. Der Bezug zur Literatur findet hauptsächlich in den Zusammenfassungen der Kapitel zu diesen Themen statt. Namentlich sind das:

- Kapitel 4.5.4 – Zusammenfassung zum Hydratationsverlauf,
- Kapitel 5.3.5 – Zusammenfassung der Adsorptionsuntersuchungen und
- Kapitel 6.4.2 – Zusammenfassung der Untersuchungen zur Mikrostruktur.

3.4.1 Einfluss von Polymeren Systemen auf die Zementhydratation

In Untersuchungen von WANG et al. [62] wurde die Beeinflussung von Styren-Butadien-Kunststoffen (SBR = Styrene-butadiene rubber) auf die Zementhydratation erforscht. Als Ausgangskomponenten für die modifizierten Zementleime wurden ein Portlandzement und ein Polymersystem namens Styrofan SD622S SBR latex verwendet. Die Untersuchungsmethoden DSC-Analyse, Röntgendiffraktometrie und die Al- und Si- Kernresonanzspektroskopie (NMR-Spektroskopie) sollten den Einfluss des Polymersystems auf die Hydratation beschreiben. Die Untersuchungsergebnisse ergaben u. a., dass der Portlanditgehalt bei einer 28-tägigen Wasserlagerung der SBR-modifizierten Zementleime mit zunehmendem Polymergehalt zunächst bis zum Erreichen eines Maximums ansteigt. Bei Proben dieser Nachbehandlungsart beschleunigt eine angemessene Menge an SBR die Hydratationsreaktion und der Hydratationsgrad ist maximal bei p/z-Werten von 0,05, 0,10 bzw. 0,15 für die Untersuchungszeitpunkte von 3 d, 7 d bzw. 28 d. Bei einer nass-trockenen Nachbehandlung der Zementleimproben (7 Tage unter Wasser, 21 Tage bei 75 ± 5 % r. LF) ist der Einfluss der SBR auf den Portlanditgehalt und den Hydratationsgrad gering.

Des Weiteren ergaben die Untersuchungen, dass durch die SBR die Reaktion von Aluminat mit Gips gefördert und somit die Bildung und Stabilität von Ettringitkristallen begünstigt wird.

JANSEN et al. [63] führten in-situ XRD-Untersuchungen durch, um die Kristallographie des sich bildenden Ettringits in einem Portlandzementssystem mit und ohne polymeres Additiv zu bestimmen und zu vergleichen. Die Ergebnisse zeigten, dass durch die Zugabe von Polymeren in das zementäre System die Kristallstruktur des gebildeten Ettringits beeinflusst wird. Ein möglicher Einbau des Polymers in die Ettringitstruktur wird ausgeschlossen. Es wird die Annahme getroffen, dass die veränderten Gitterparameter des Ettringits vielmehr auf die für die Ettringitbildung zur Verfügung stehenden Ionen in der Porenlösung zurückzuführen sind, welche durch die Polymere verändert werden.

In Untersuchungen von CHANDRA [64] wurde der Einfluss der Polymermodifikation auf die C_3A -Hydratation genauer analysiert. Es zeigte sich anhand von XRD, DTA und SEM-Untersuchungen, dass mit steigendem Polymergehalt das stabile Hydratationsprodukt C_3AH_6 in immer geringerem Maße detektiert wurde, wohingegen die metastabilen Formen zunahmen. Die Polymerzugabe führte somit zu einer Behinderung der Hydratation von C_3A und zu einer Beeinflussung des Kristallisationsprozesses. Ein neu gebildeter Peak in der DTA-Aufnahme bei 375°C ließ die Bildung neuer Komplexverbindungen infolge der Wechselwirkung von Polymer und C_3A vermuten. Dieser neue Komplex wurde als kryptokristalliner Art definiert, da im XRD keine neue Phase detektiert wurde, jedoch der Hintergrund mit steigendem Polymergehalt stark zunahm.

Ausführliche hydrationskinetische Untersuchungen von KONG et al. [65; 66] befassten sich mit dem Einfluss unterschiedlich stabilisierter SA-Copolymer-Dispersionen, „gewaschener“ SA-Copolymerpartikel und der durch die Waschung gewonnenen Seren.

In [65] wurde der kalorimetrisch bestimmte Wärmefluss gekoppelt mit dem berechneten Wärmefluss aus Insitu-XRD-Untersuchungen betrachtet. Die Grundlage der Untersuchungen bildete dabei derselbe Zement, wie er für die eigenen Untersuchungen verwendet wurde, ein Milke CEM I 52,5 R der Heidelberger Zement AG. Der Einsatz der Polymere bewirkte folgende Änderungen im Hydrationsverlauf:

- ein verzögertes Inlösungsgehen und eine verminderte Lösungsrate des C_3S ,
- eine Verzögerung der C-S-H-Phasenbildung,
- bei der Initialreaktion geht in reinen Leimen und in modifizierten Systemen der gleiche Anteil an C_3A in Lösung,
- das Inlösungsgehen des Sulfatträgers geschieht deutlich verzögert und
- das zweite Inlösungsgehen des C_3A zu späteren Zeitpunkten tritt verzögert und vermindert ein (in der Referenz nach 12 h, bei den Modifikationen etwa nach 16 h), woraus eine verzögerte Ettringitbildung resultiert.

Die Wirkung der in der vorliegenden Arbeit untersuchten schutzkolloidstabilisierten Polymerdispersionen sowie des Schutzkolloids selbst auf die Hydratation dieses Zementes wird in Kapitel 4.5 dargestellt.

In [66] führte die Forschergruppe die Verzögerung und die Verlangsamung der Zementhydratation letztendlich auf zwei wesentliche Prozesse zurück. Zum einen die *chemische Verzögerung*, welche hauptsächlich durch die Komplexbildung zwischen Calciumionen und den funktionellen Gruppen der Polymere bedingt ist und die *physikalische Verzögerung*, die mit der Belegung der mineralischen Oberflächen begründet ist, welche Lösungs- und Fällungsprozesse hemmt.

Die Chemische Verzögerung

- wird gekennzeichnet durch den verzögerten Start der Acceleration bzw. die verlängerte Dauer der Induktionsphase.
- hängt direkt mit der Ladungsart und der Ladungsdichte der Polymerpartikel in der Dispersion zusammen.
- findet umso stärker statt, je mehr funktionelle Gruppen sich an den Polymeren befinden.

Die physikalische Verzögerung

- wird gekennzeichnet durch die Verzögerung der Keimbildung und des Phasenwachstums durch eine bedeckende Polymerhaut auf der hydratisierenden Zementoberfläche, die potentielle Wachstumsareale blockiert.
- ist insbesondere während der Acceleration und der Abklingphase der Prozess, der die Gesamthydratationswärme reduziert.

Gestörten Diffusionsprozessen durch die Belegung der Oberflächen wird in diesem Zusammenhang nur ein geringer Einfluss beigemessen, da nicht von einer komplett abschirmenden Belegung durch adsorbierte Partikel ausgegangen wird.

Die zuvor beschriebenen Untersuchungen wurden mit partikulären Polymeren durchgeführt, deren Ladungsdichte maßgeblich durch Carboxylgruppen oder Sulfonatgruppen im basischen Milieu definiert wird. Beim Einsatz des Polyvinylalkohols als stabilisierendes Schutzkolloid kann von einer wesentlich geringeren Ladungsdichte ausgegangen werden, was eigene Untersuchungen mittels Ladungstitration (Kapitel 5.3.2) bestätigten. Die löslichen Polymere haben dennoch einen starken Einfluss auf die Zementhydratation. So zeigten JANSEN et al. in [67], dass die Zugabe des löslichen Polymers vorwiegend die Aluminatreaktion durch die Komplexbildung dreiwertiger Aluminiumkationen und in diesem Zusammenhang auch den zeitlichen Auftreten und die Ausprägung des „sulfate depletion peak“ (Kapitel

3.3) signifikant beeinflusst. In der Konsequenz dessen findet die Ettringitbildung sehr viel langsamer statt. Das weitere Inlösungsgehen des Sulfatträgers wird daher ebenfalls verzögert [67].

In Untersuchungen von MANSUR et al. [42] mit einem zu 81 % hydrolysierten Polyvinylalkohol wurde der Hydratationsgrad eines nichtmodifizierten Zementsteins und eines mit Polyvinylalkohol modifizierten Zementsteins nach 56 Tagen mittels Röntgendiffraktometrie und Fourier-Transformations-Infrarotspektrometer (FT-IR) bestimmt. Anhand der röntgenographischen Ergebnisse konnten keine signifikanten Unterschiede zwischen den beiden untersuchten Zementsteinen ermittelt werden und auch die aufgezeichneten FT-IR Spektren ergaben sehr ähnliche Ergebnisse in Bezug auf den Hydratationsgrad. Es wurde geschlussfolgert, dass die Zugabe von Polyvinylalkohol keinen bedeutenden Einfluss auf die Zementhydratation im höheren Alter mehr auswirkt.

Durch Untersuchungen mittels insitu-XRD von JIN [68] konnte gezeigt werden, dass das vollständige Inlösungsgehen des Sulfatträgers in Gegenwart von Polyvinylalkohol verzögert stattfindet. Geringe Sulfatgehalte in der Zementleimporenlösung PVOH-modifizierter Leime bestätigten diese Ergebnisse. Zudem wurde ebenfalls ein erhöhter „sulfate depletion peak“ im Thermogramm beobachtet.

In dieser an der Technischen Universität in Berlin verfassten Dissertation wurden hauptsächlich Polyvinylalkohole und Vinylacetatethylen-Copolymerdispersionen untersucht, die zu unterschiedlichen Gehalten mit Polyvinylalkohol stabilisiert sind. Aufgrund der Nähe dieser Dissertation zur eigenen Arbeit, sowohl in Hinblick auf die verwendeten Materialien, als auch bezogen auf die zentrale Fragestellung der Interaktionen zwischen Dispersionspartikeln und Schutzkolloiden mit zementären Oberflächen, wird bei der Ergebnisinterpretation oftmals der Bezug zu dieser Veröffentlichung genommen und abschließend in den Zusammenfassungen der betreffenden Kapitel diskutiert. Die Arbeiten liefen etwa zeitgleich, ohne dass ein Austausch zu den methodischen Herangehensweisen stattgefunden hat.

3.4.2 Adsorption von Polymerpartikeln und Schutzkolloiden

Allgemein wurde das Adsorptionsverhalten der Polymere in [69] in Abhängigkeit von drei Einflussfaktoren beschrieben.

1. Polymerarten mit einem hohen Molekulargewicht neigen eher zur Adsorption als Polymere mit niedrigem Molekulargewicht.
2. Je schwächer die Interaktionen zwischen dem Dispersionsmittel und dem Polymer sind, desto besser ist das Adsorptionsverhalten und umgekehrt.
3. Das Verhältnis von der Ladung der Polymerpartikel zur Ladung der Oberfläche hat einen entscheidenden Einfluss auf die Adsorption.

In Abhängigkeit davon, welcher Einfluss dominiert, lassen sich vier Adsorptionsmechanismen (Abbildung 3-21) beschreiben. Dabei können Polymerpartikel und Oberfläche unterschiedliche Ladungen besitzen (Fall (a) oder Fall (b)) oder sie sind gleichsinnig geladenen (Fall (c) oder Fall (d)).

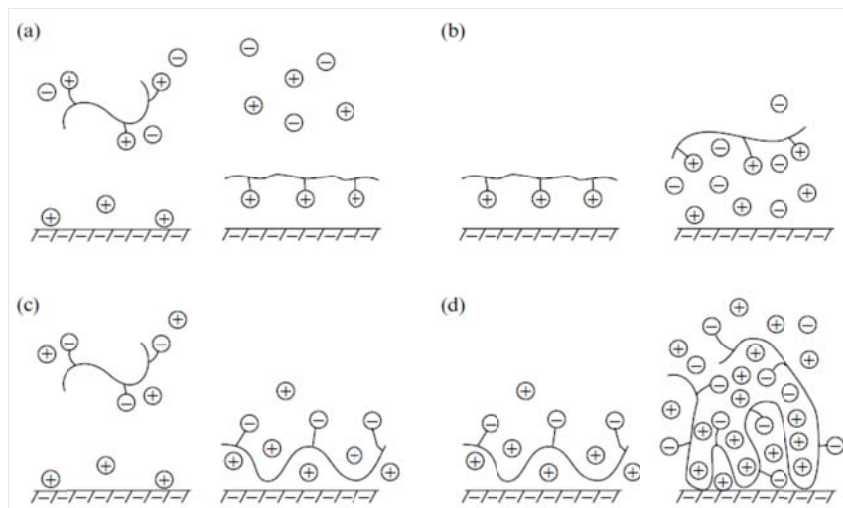


Abbildung 3-21: Polymeradsorption in Abhängigkeit vom Polymerladung/Oberflächenladung-Verhältnis und der Art des Dispergiermediums [69]

Bei unterschiedlichen Ladungen der Polymerpartikel und der Oberfläche spielen vor allem die Gegenionen des Dispersionsmittels eine wichtige Rolle, da durch ihre Anwesenheit die attraktiven Anziehungskräfte nur eingeschränkt wirken können. Sowohl die Gegenionen der Polymere als auch die der Oberfläche dissoziieren in das Dispersionsmittel und bewirken den Anstieg der Entropie des Systems (die freie Energie nimmt ab). Dieser Mechanismus ist die Triebkraft für die Adsorption im Fall a). Auf der anderen Seite können die Gegenionen das Polymer auch abschirmen und es tritt Fall b) ein, in dem Ionen und Polymere um Adsorptionsplätze an der Oberfläche konkurrieren.

Sind Polymere und Oberflächen gleichsinnig geladen, werden ebenfalls zwei Fälle unterschieden. Die treibende Kraft für die Adsorption im Fall c) ist die VAN-DER-WAALS-Anziehung. Bei erhöhter Ionenkonzentration im Dispergiermedium (Fall d) bilden die Gegenionen eine Art „Abschirmung“ gegen repulsive Kräfte und ermöglichen somit die Adsorption. [69], [70]

Untersuchungen zum Adsorptionsverhalten von Polymerpartikeln

Im Folgenden werden einige in der Literatur beschriebene Ergebnisse zu den Untersuchungen zum Adsorptionsverhalten von polymeren Teilchen an den Zementpartikeln zusammengefasst dargestellt.

Die ESEM-Untersuchungen von SU [71] ergaben, dass die Mikrostruktur von PCC durch die Polymere auf mindestens zwei Wegen beeinflusst wird:

1. Ein Teil der Polymerteilchen wird direkt nach dem Mischen von den Zementkörnern adsorbiert und bildet Filme aus, die die Hydratationsreaktionen verlangsamen.
2. Der übrige Polymeranteil liegt fein verteilt in der Porenlösung vor und verfilmt nachdem das nicht gebundene Wasser durch Zementhydratation und Verdunstung ausreichend verbraucht ist.

Die Anzahl der adsorbierten Polymere hängt dabei hauptsächlich von der Polymerart, den Hilfsstoffen, der Zementart und dem p/z-Wert ab.

BOURLON et al. [72] untersuchten den Einfluss der Adsorption auf die makroskopischen Eigenschaften von polymermodifizierten Zementleimen bzw. -steinen. Sie verwendeten dafür einen CEM I 42,5 R und Polyvinyl-Kunststoffe (EVA/VeOVa – Latizes). Die chemische Zusammensetzung dieser Kunststoffe war identisch, der Unterschied bestand in der Stabilisierungsart. So wurden geladene oder ungeladene Polymerpartikel untersucht. Der ungeladene Latex wurde mit PVOH stabilisiert. Die Stabilisation des geladenen Latex erfolgte ebenfalls durch PVOH und weiterhin mit 0,9 % Acrylsäure. Die Untersuchungen ergaben, dass die geladenen Latexpartikel das Zementkorn vollständig bedeckten. Die ungeladenen Teilchen wurden dagegen nur zu einem Drittel adsorbiert. Die Bestimmung der Betoneigenschaften zeigte, dass eine Latex-Beimischung eine anhaltende Verringerung der E-Moduln, der Scher- und der Kompressionsmoduln zur Folge hat. Der Effekt ist unter Verwendung der stärker adsorbierten, geladenen Latexteilchen höher. Es wurde festgestellt, dass die Moduln bei einem geringen p/z-Wert anfänglich stark reduziert werden und bei einem hohen p/z-Wert eine langsamere Reduzierung erfolgt. Derselbe Trend, jedoch geringfügiger ausgeprägt, wurde in Bezug auf die Zugfestigkeit beobachtet. Des Weiteren konnte keine Erhöhung der Haftzugfestigkeit festgestellt werden. Jedoch zeigten die Untersuchungen, dass der Adsorptionsgrad die Art des Versagens beeinflusste. Eine geringere Adsorption scheint die Mörtelanhaftung auf den Untergrund zu verbessern.

Weiterhin ergaben die Untersuchungen, dass ein hoher Adsorptionsgrad geladener Latizes das erstarrte Netzwerk der Zementleime verstärkt. Eine geringe Adsorption der ungeladenen Latizes scheint es abzuschwächen.

In [60] erfolgte von DIMMIG-OSBURG eine theoretische und vergleichende Betrachtung darüber, wie viele Dispersionsteilchen von den Zementpartikeln adsorbiert werden könnten. Die Überlegungen basieren auf den Annahmen, dass eine vollständige Monolagenadsorption der polymeren Teilchen auf der Zementoberfläche stattfindet und dass die Belegung der Oberfläche in dichter Packung erfolgt. Die Zementoberfläche wird dabei als ebene Fläche angesehen.

Die Betrachtungen ergaben, dass der Belegungsgrad von der vorhandenen Zementfläche, dem p/z-Wert und erheblich von der Teilchengröße und der Menge der Polymere im Anmachwasser abhängt. Ein hoher Adsorptionsgrad der Polymere auf den Zementpartikeln behindert einerseits den Wasserzutritt und demzufolge die Entwicklung der Hydratation. Andererseits entsteht eine sehr homogene Struktur, da die Hydratphasen zwischen und durch die Polymerteilchen wachsen werden.

Dispersionen mit sehr feinen Polymeren weisen einen hohen Belegungsgrad auf und könnten die Zementoberfläche dicht und mehrlagig bedecken, auch wenn mehrere Teilchen in der flüssigen Phase zurückbleiben. Dagegen könnten vergleichsweise große Dispersionsteilchen trotz einer vollständigen Adsorption die Hydratation geringfügiger beeinflussen, da die Zwischenräume zwischen den Polymerpartikeln deutlich größer sind und somit ein geringerer Teil der Zementoberfläche bedeckt wäre.

Neben dem Belegungsgrad beeinflusst die Affinität der Polymerteilchen zur Anlagerung an die Zementoberfläche im Wesentlichen die Zementhydratation. Die Affinität zur Adsorption ist abhängig von der chemischen Natur der Polymere und den Additiven (Tenside, Stabilisatoren etc.). [60]

Eine Quantifizierung der Adsorption von Polymeren an den Oberflächen von mineralischen Baustoffen wird z. B. bei polymeren Fließmitteln vor allem durch die Bestimmung des Total

Organic Carbon (TOC)-Gehalts (u. a. [73],[74]) vorgenommen. Diese Methode bringt jedoch bei den polymermodifizierten Mörteln widersprüchliche Ergebnisse. Ursache dafür kann die höhere Zugabemenge an Polymeren in der Mörtelmischung im Vergleich zur üblichen Fließmittelmenge sein.

Eine Möglichkeit zur Quantifizierung der Adsorption von Polymerteilchen an den Zementpartikeln im PCC stellt die Messung der Trübung an dem Überstand eines verdünnten PCC-Zementleimes dar, wie sie unter DIMMIG-OSBURG am F. A. Finger-Institut für Baustoffkunde vorgenommen wird. Dabei werden die Zementpartikel mit den adsorbierten Polymeren mittels Zentrifugierung von der Zementsuspension getrennt. Die Konzentration der ungebundenen polymeren Teilchen im Überstand lässt sich im Anschluss über eine spektralphotometrische Trübungsmessung bestimmen. Der Intensitätsverlust des Lichtes beim Durchgang durch die Probe lässt sich mit der Polymerkonzentration in Relation setzen. Folglich lässt sich der Anteil an adsorbierten Polymeren berechnen. Diese Methode wurde für die eigenen Untersuchungen adaptiert und weiterentwickelt, um neben der Adsorption auch das Desorptionsverhalten zu ermitteln und im Zuge dessen indirekt Aufschluss über die Stärke der adsorptiven Kräfte zu erlangen (Kapitel 5.2.4).

Von SU wurde in [75] die Wirkungsweise einer nichtionischen Styren/Acrylat(SA)-Dispersion u. a. basierend auf den Ergebnissen lasergranulometrischer, elektronenmikroskopischer Analysen in Korrelation mit der Zementhydratation wie folgt beschrieben. Zunächst bildet sich direkt nach dem Mischen von Zement, Wasser und Polymerdispersion eine dünne Schicht von Polymerpartikeln auf den Oberflächen des Zementes. Der restliche Teil der Polymere verbleibt dispergiert in der Porenlösung. Es wird postuliert, dass die Triebkraft für die Adsorption Wechselwirkungen zwischen den Ca^{2+} -Ionen bzw. den geladenen Zementoberflächen und den Carboxylgruppen des Polymers sind. Diese Methode wurde aufgrund der notwendigen Verdünnung in den eigenen Arbeiten nicht weiter verfolgt. Der hohe Verdünnungsgrad der Leimproben bei einer sehr geringen Ladungsdichte der Polymeroberflächen hatte deutliche Auswirkungen auf die interpartikulären Wechselwirkungen und bewirkte u. a. eine Desorption reversibel adsorbierter und aggregierter Partikel, sowohl polymerer als auch mineralischer Natur.

Neuere Untersuchungen von KONG et al. [66] befassten sich ebenfalls mit dem Adsorptionsverhalten von SA-Polymeren, die sich ausschließlich durch das Vorhandensein unterschiedlicher funktioneller Gruppen an der Partikeloberfläche unterscheiden. Zur Charakterisierung der Adsorptionsmechanismen wurde die konfokale Laserscanning-Mikroskopie verwendet. Zwei der dort vorgestellten Systeme wurden zudem in [65] mittels cryo-SEM untersucht.

Zusammenfassend wurde festgestellt, dass die Adsorption ein von elektrostatischen Kräften getriebener Prozess ist, der stark von der Ladung der Polymere abhängt. So zeigen die Adsorptionsisotherme der verwendeten Systeme (Abbildung 3-22), dass mit abnehmender Ladungsdichte an der Polymeroberfläche auch die Affinität zu den mineralischen Oberflächen sinkt. Wenn die Adsorption geschieht, passiert das innerhalb der ersten Minute. Dabei bewirken R-COO^- -Gruppen die stärkste Interaktion mit den zementären Oberflächen. Des Weiteren wurde festgestellt, dass die Polymere in Monoschichten adsorbieren und dies bevorzugt auf positiv geladenen Oberflächen, wie denen des C_3A , des Sulfatträgers und des Ettringits.

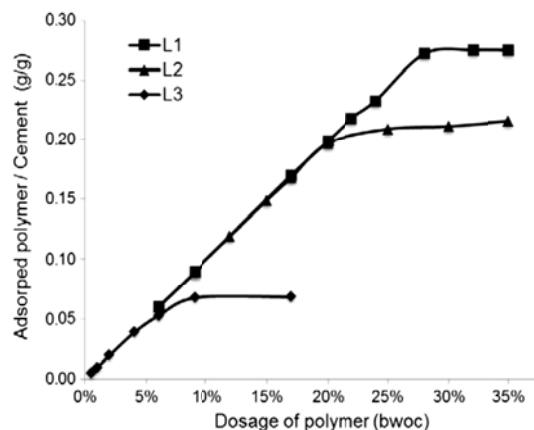


Abbildung 3-22: Adsorptionsisotherme von SA-Polymerdispersionen mit unterschiedlichen Funktionalitäten:

L1 – Carboxylatgruppen, L2 – Sulfonatgruppen, L3 – weitestgehend ungeladen [66]

Die Adsorption der Polymerpartikel zweier Vinylacetat/Ethylen(VAE)-Dispersionen, die mit dem Schutzkolloid PVOH stabilisiert wurden, wurde in [68] im Vergleich zu einer anionisch stabilisierten VAE-Dispersion dargestellt. Es wurde davon ausgegangen, dass die messbaren elektrostatischen Kräfte zwischen hydratisierenden Zementoberflächen und Latexpartikeln mit PVOH-Korona vernachlässigbar gering sind. Es konnte jedoch nicht eindeutig geklärt werden, welche Mechanismen für das jeweilige Adsorptionsverhalten (dargestellt in Abbildung 3-23) verantwortlich sind. Die wichtigsten Faktoren bei der Adsorption der schutzkolloidstabilisierten Systeme sind JIN [68] zufolge die Art und Menge des Polyvinylalkohols, wobei eine Interaktion des Schutzkolloids mit den Ca^{2+} -Ionen der Zementleimporenlösung weitestgehend ausgeschlossen wird.

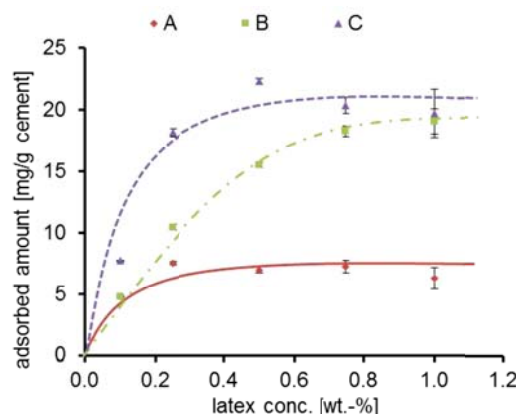


Abbildung 3-23: Adsorptionsisotherme von PVOH-stabilisierten VAc/E-Polymerdispersionen (A und B) im Vergleich zu einer anionisch stabilisierten VAE-Dispersion [68]

Eigene Untersuchungen zu dieser Fragestellung sind im Kapitel 5 dargestellt. Es wurde unter anderem bestätigt, dass die Kompensation einer derartig hohen Ladungsdichte, wie sie die zementären Oberflächen aufweisen, nicht allein auf die elektrostatische Wechselwirkung mit einer niedrig konzentrierten PVOH-Lösung zu erklären ist. Dennoch nimmt das Schutzkolloid in Abhängigkeit vom Verseifungsgrad deutlich Einfluss auf die Konstitution der Zementleimporenlösung (insbesondere auf den Ca^{2+} -Gehalt) und in diesem Zuge auch auf den Schichtaufbau der elektrischen Doppelschicht um ein Zementpartikel. Da die Ergebnisse von

JIN [68] nicht auf eine derartige Interaktion zwischen Ca^{2+} und löslichen bzw. partikulären Polymeren hinweisen, wird angenommen, dass der hohe Sulfatgehalt des Zementes, der für die Untersuchungen in [68] verwendet wurde, mitunter eine entscheidende Rolle spielt. Daraufhin deuten die Untersuchungen der Zementleimporenlösung, die in Gegenwart der Dispersionen und des PVOHs einen erhöhten Sulfat-Ionengehalt ergaben, welcher wiederum in den eigenen Untersuchungen mit einem weniger sulfathaltigen Zement als nicht signifikant eingestuft wurde. Vergleichende Untersuchungen, die auch eine Nachstellung der Porenlösungsgewinnung aus [68] beinhalten, werden im Kapitel 5.3.3 erläutert und diskutiert.

Untersuchungen zum Adsorptionsverhalten von Schutzkolloiden

Inwiefern Adsorptionsprozesse für Eigenschaftsveränderungen in PVOH enthaltenden zementären Systemen (siehe Kapitel 3.2.3.3) verantwortlich sind, wurde u. a. in den im Folgenden aufgeführten Veröffentlichungen publiziert.

In [76] wird von DUGONJIC-BILIC et al. der Einsatz von Polyvinylalkohol als Wasserretentionsmittel beschrieben. Für die Untersuchungen wurden u. a. teilverseifter PVOH und ein Tiefbohrzement verwendet. Neben der Bestimmung des Wasserrückhaltevermögens wurde auch das Adsorptionsverhalten von PVOH an den Zementhydratphasen untersucht. Dazu wurde die Konzentration des Zusatzmittels in einem gewonnenen Filtrat über die Ermittlung des TOC-Gehaltes bestimmt (TOC – Total Organic Carbon; dt.: gesamter organischer Kohlenstoff). Als Ergebnis konnte kein adsorptiver Wirkmechanismus nachgewiesen werden, wodurch eine Adsorption des PVOH auf den Oberflächen der Zementhydratphasen ausgeschlossen wurde.

ZURBRIGGEN et al. beschreiben in [77], dass polymere Additive verschiedenartig an der Entwicklung der Mikrostruktur von PCC beteiligt sein können. So gibt es zum einen Polymere, die eigene Mikrostrukturen aufbauen, wie z. B. Filme von Cellulosederivaten oder Latex. Andere hingegen nehmen durch ihre Wirkung, z. B. über die Adsorption einzelner Moleküle, nur indirekt Einfluss auf die Mikrostrukturausbildung, zum Teil weil sie nur in Kleinstmengen dosiert werden. Um solche Kleinstmengen von z. B. wasserlöslichen Polymeren wie Polyvinylalkohol sichtbar zu machen, verweisen die Autoren auf eine Methode, die in einem Beitrag von JENNI et al. [78] beschrieben wurde. Dazu wurde das zu untersuchende Polymer zunächst mit FITC (Fluorescein-5-Isothiocyanat Isomer 1) angefärbt, damit später seine Verteilung im Mörtel mittels Laserrastermikroskopie sichtbar wurde.

In Untersuchungen von DIMMIG-OSBURG et al. [29] ergab sich ein unterschiedliches Adsorptionsverhalten auf den Zementpartikeln in Abhängigkeit von der Stabilisierungsart. Es wurde beschrieben, dass bereits kurzzeitig nach dem Mischen die emulgatorstabilisierten Dispersionsteilchen zu einem bedeutenden Anteil adsorbiert werden. Die mit Polyvinylalkohol stabilisierten Modelldispersionen zeigten dagegen ein deutlich geringeres Adsorptionsverhalten. In Bezug auf dieses Ergebnis wurde weiterhin untersucht, ob der als Stabilisator dienende PVOH konkurrierend zu den Polymerteilchen die Zementoberfläche belegt. Die Resultate zeigten, dass der PVOH schneller adsorbiert wurde und dadurch offensichtlich die Adsorption der partikulären Polymere behindert.

3.4.3 Erfassung interpartikulärer und intermolekularer Wechselwirkungen mittels Messung des Zetapotentials

Die Bestimmung des Zetapotentials, um Aussagen zur Zementhydratation und den Wechselwirkungen des Zements mit Zusatzmitteln zu gewinnen, erfolgte bereits Anfang der 1980er Jahre. Vor allem von NÄGELE ([74],[79],[80]) liegt eine Reihe von Veröffentlichungen zu dieser Thematik vor. Darin wird berichtet, dass das Zetapotential erstmalig neue Informationen zur Zementhydratation, zur Ausbildung der Gel-Struktur-Formation und zu Effekten bei Zugabe chemischer Zusätze lieferte.

Die Ermittlung des Zetapotentials erfolgte zu dieser Zeit jedoch nur an sehr stark verdünnten Suspensionen und Dispersionen mit der Methode der Elektrophorese. Aufgrund der Verdünnungen konnte demzufolge keine prozessnahe Charakterisierung vorgenommen werden und das umgebende Medium, wovon Oberflächenpotentiale abhängig sind, wurde verändert. Letztendlich ließ diese Methode Fehlinterpretationen zu den eigentlichen Wechselwirkungen zu. Mit Hilfe der relativ jungen Methode der Elektroakustik ist es im Gegensatz zu der Elektrophorese möglich, prozessnah in der konzentrierten realen Probe das Zetapotential zu bestimmen. [9]

3.4.3.1 Die Messgröße

„Das Zetapotential ist das nach außen wirksame Potential der Teilchen, das für deren elektrokinetische Erscheinungen verantwortlich ist und deshalb auch elektrokinetisches Potential genannt wird.“ [81] Diese Hilfsgröße zur Beurteilung der bisher messtechnisch nicht zugänglichen Oberflächenladung von Partikeln ist weiterhin definiert als das messbare Potential, das sich an der Scherebene zwischen Feststoff und Flüssigkeit einstellt, wenn sich das Partikel relativ zur umgebenden Flüssigkeit bewegt. [7]

Die Messung des Zetapotentials stellt eine wichtige Methode zur Beurteilung der Ladungsverteilung in der diffusen Schicht um ein dispergiertes Zementpartikel und deren Änderung bei Zugabe von Polymerdispersionen oder Schutzkolloiden dar. Das Doppelschichtmodell nach STERN, das den Ionen-Schichtaufbau um ein suspendiertes Partikel erklärt, wurde in Kapitel 3.1.2 bereits ausführlich erörtert. Diese Modellvorstellung bildet die Basis der messtechnischen Erfassung des Zetapotentials und der Interpretation der Messergebnisse.

Zur Ermittlung des Zetapotentials einer Suspension wird im elektrokinetischen Experiment ein externer Impuls eingekoppelt, welcher eine Relativbewegung der festen und der flüssigen Phase hervorruft. Der Teil der Ionen, welcher bezogen auf diesen Impuls, der elektrischer, aber auch akustischer Natur sein kann, einer geringeren Anziehungskraft zum Partikel unterliegt, wird dabei abgerissen. An der sich ausbildenden Scherebene existiert somit ein Potentialunterschied, welcher über verschiedene Methoden in Millivolt (mV) ermittelt werden kann. [4],[82]

Ein geringer Rest der diffusen Schicht wird nicht abgerissen und verbleibt an der Sternschicht entsprechend der Abbildung 3-24, so dass das Potential der Scherebene nicht dem Sternpotential entspricht. [9]

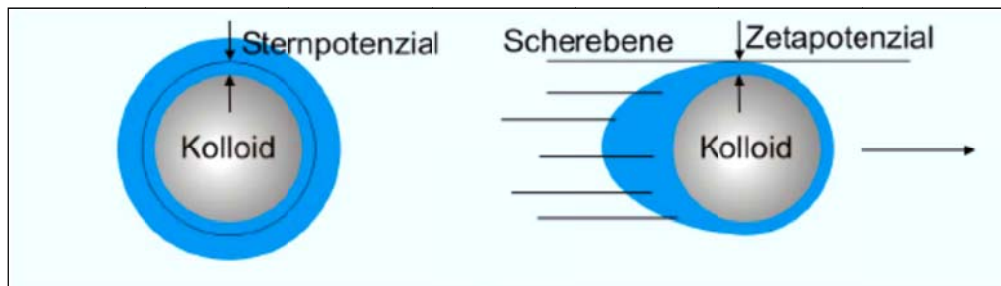


Abbildung 3-24: Kolloidales Teilchen im Ruhezustand (links) und in Bewegung (rechts) [9]

In Abhängigkeit von der Schichtdicke der diffusen Schicht und somit von der Elektrolytart und -konzentration können bei gleichem Sternpotential eines Partikels unterschiedliche Zetapotentiale gemessen werden. Bei Betrachtung eines Partikels in einer stark verdünnten Elektrolytlösung ist die Anzahl an verfügbaren Gegenionen sehr gering. Das bewirkt, dass der Potentialabfall vom Sternpotential auf $1/e$ (dem Ende der diffusen Schicht) über eine große Distanz geschieht. Dasselbe Partikel in einer stark konzentrierten Elektrolytlösung hingegen weist eine ausgesprochen dünne diffuse Schicht auf, da die Gegenionen sich einerseits aufgrund der höheren Konzentration, andererseits wegen der elektrostatischen Anziehungskräfte, in der Nähe der Partikeloberfläche anreichern. Das Potential fällt in diesem Fall steiler und über eine kürzere Distanz ab. Neben der Konzentration der Elektrolytlösung hat auch die Art der Gegenionen, also ihre Wertigkeit, einen Einfluss auf die Dicke der diffusen Schicht. So nimmt bei steigender Wertigkeit der Gegenionen die Schichtdicke ab, da weniger von ihnen zur Ladungskompensation notwendig sind. [4; 83]

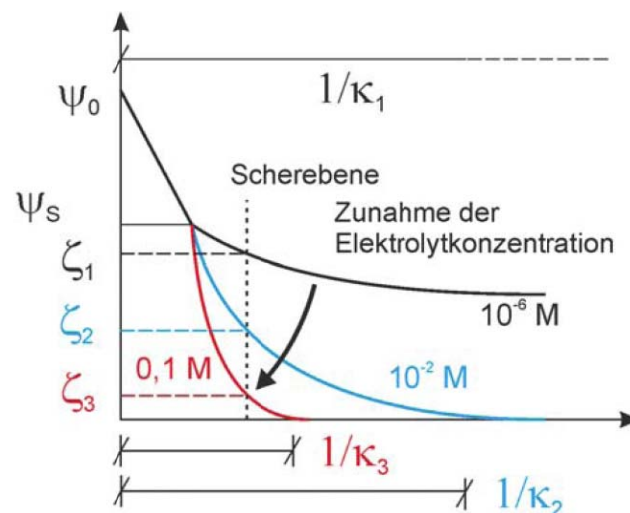


Abbildung 3-25: Potentialverlauf in Abhängigkeit von der Elektrolytkonzentration aus [83] nach [4] und [14]

Zusammenfassend ist festzustellen, dass das Zetapotential bei steigender Konzentration bzw. bei steigender Wertigkeit der Gegenionen abnimmt (Abbildung 3-25). [4]

In der Literatur lassen sich gegenwärtig diverse Veröffentlichungen z. B. [37; 84; 85] über die Ermittlung des Zetapotentials von Zementen und Zementphasen mit Hilfe der Elektroakustik finden. Darin werden sowohl positive, als auch negative Zetapotentiale in einem Bereich zwi-

schen -20 mV und 20 mV angegeben. Für dieses Phänomen gibt es verschiedene Erklärungsansätze, wobei die Komplexität bzw. Varietät des Systems „Zement“ und der Einfluss der in der Porenlösung enthaltenen Ionen auf die Ausbildung der Doppelschicht die zentralen Faktoren sind.

Der Aufbau der Doppelschicht um die Zementpartikel ist im Wesentlichen durch den Hydrationsprozess, also die Reaktion der Zementbestandteile mit Wasser, geprägt. Bildet sich die Ionenhülle inerter Partikel ausschließlich durch Anlagerung von Ionen aus dem Flüssigmedium aus, befinden sich auf den Oberflächen der Zementpartikel Ionen, die diesen Partikeln entstammen und entgegen der Adsorptionsrichtung in die Porenlösung übergehen. Durch das Inlösunggehen befinden sich die Ionen zunächst in unmittelbarer Oberflächennähe und gehen dann teilweise oder vollständig in die Lösung über, wodurch ein erneutes Inlösunggehen ermöglicht wird. Diese Prozesse, denen sich bei Erreichen der entsprechenden Sättigungskonzentration noch das Fällen verschiedener Hydratphasen anschließt, bewirken ein instationäres Gesamtpotential für die Summe der Partikel eines Zementleimes. Als Konsequenz dessen kann nach NÄGELE [79] das Zetapotential für Zement auch erst nach drei Minuten messtechnisch erfasst werden, da die Reaktionskinetik insbesondere während der Induktion die Ausbildung einer weitestgehend stabilen und somit messbaren Doppelschicht verhindert. Da die Zusammensetzung der Zementleimporenlösung bzw. die Lösungskinetik des jeweiligen Zementes individuell von dessen Zusammensetzung abhängt kann für das Zetapotential von Zement kein allgemeingültiges Modell hinsichtlich der Ausbildung der elektrochemischen Doppelschicht aufgestellt werden. Jedoch herrscht in der Fachwelt weitestgehend Einigkeit darüber, dass insbesondere die zweiwertigen Calciumionen den Aufbau der Doppelschicht prägen, während die einwertigen Na^+ - und K^+ -Ionen die Bulklösung dominieren. [86]

Die betragsmäßige Höhe des gemessenen Zetapotentials wird letztlich auch durch die Wahl der Messmethode, die festgelegten Messparameter und die Feststoffkonzentration der Suspension bestimmt. Die Position der Scherebene, an der die Ionen der diffusen Schicht durch den externen Impuls teilweise abgestreift werden, und damit auch das gemessene Zetapotential, sind in hohem Maße von der Stärke des Impulses, der Beweglichkeit der Partikel in der Flüssigphase und der Dicke der diffusen Schicht (Elektrolytkonzentration) abhängig. Sowohl die theoretischen Grundlagen zur Ermittlung des Zetapotentials mittels der Elektroakustik als auch die messtechnische Umsetzung im verwendeten Messgerät DT1200 der Fa. Dispersion Technology® werden im Kapitel 5.2.1 behandelt

3.4.3.2 Untersuchungen modifizierter Zementleime

In [87] nutzten GRETZ und PLANK u. a. die Bestimmung des Zetapotentials, um die Interaktionen zwischen Portlandzement und an- bzw. kationischen Polymerpartikeln nachweisen zu können. Als Ausgangsmaterialien wurden ein Milke CEM I 52,5 R, ein Milke CEM I 42,5 R und drei Modelldispersionen auf der Basis von Styrol/n-Butylacrylat verwendet.

In den Untersuchungen ergaben sich für die nichtmodifizierten Zementsuspensionen die in Tabelle 3-1 dargestellten Zetapotentiale. Durch die Zugabe der kationischen Dispersion wurde zunächst ein deutlich höherer Messwert für das Zetapotential erhalten. Ab einer Polymerdosierung von 3 % (Polymer bezogen auf den Zementgehalt) blieb das Potential konstant bei einem Wert von 20 mV. Den Autoren zufolge ist an dem Punkt, an dem sich ein solches

Plateau ausbildet, die Sättigungsdosierung erreicht, was bedeutet, dass die Oberflächen vollständig mit Polymerpartikeln belegt sind.

Tabelle 3-1: Zetapotentiale der nichtmodifizierten Zementleime und der Zementleime unter Zudosierung von Polymeren [87]

Material	Zetapotential	Sättigungsdosierung (bezogen auf den Zementgehalt)	Zetapotential _{Sättigung} [mV]
CEM I 52,5 R	+ 4 mV		
+ K1		3 %	+ 20 mV
+ A1		8 %	- 6 mV
+ A2		10 %	- 15 mV
CEM I 42,5 R	+ 5,5 mV		
+ K1		4 %	k. A.
+ A1		7 %	- 28 mV
+ A2		9 %	- 36 mV

Die Zugabe von anionischen Polymeren bewirkte erwartungsgemäß die Ladungsumkehr des Ausgangspotentials und es wurden negative Zetapotentiale ermittelt, die sich ebenfalls einem Grenzwert annäherten und somit die vollständige Belegung der zementären Oberflächen kennzeichneten.

Neben der Bestimmung des Zetapotentials dienten in [87] weitere Analysen, wie die Messung des Strömungspotentials und die Bestimmung der adsorbierten Polymermenge, zur Untersuchung der Wechselwirkungen. Die Ergebnisse der Strömungspotential-Messungen, aufgenommen mit dem Particle Charge Detektor (PCD) der Firma BTG Instruments GmbH, zeigten zum einen, dass sich die Oberflächenladung der anionischen Dispersionen stark mit dem pH-Wert ändert.

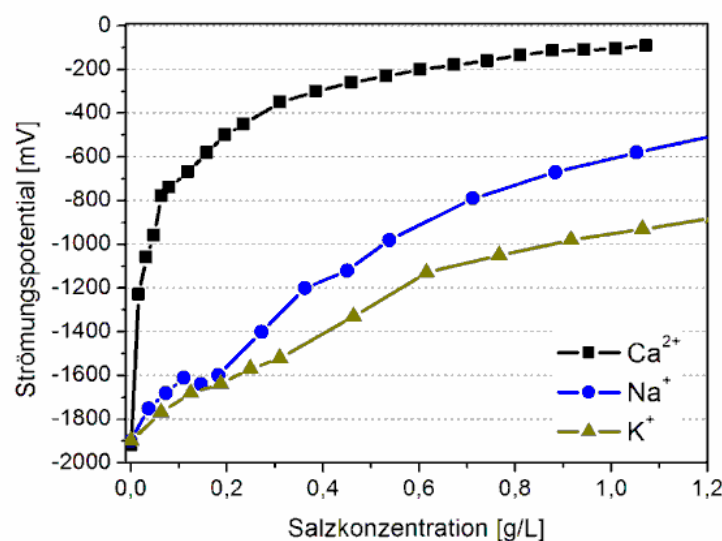


Abbildung 3-26: Änderung des Strömungspotential einer anionisch stabilisierten Dispersion bei zunehmender Salzkonzentration [87]

Dabei wurde eine betragsmäßige größere Zunahme des Strömungspotentials ab einem pH-Wert von 6 bei einer Dispersion mit einem erhöhten Anteil an Methacrylsäure gemessen. Die kationische Dispersion wies hingegen nur eine geringe pH-Wert-Abhängigkeit auf. Des Weiteren wurden mit Hilfe der Strömungspotential-Messungen die Wechselwirkungen der Polymere mit Calciumionen untersucht (Abbildung 3-26).

Calciumionen sind in größeren Mengen in den Porenlösungen von Zementleimen enthalten und können mit negativen Oberflächen interagieren. Auch hier zeigte die kationische Dispersion nur eine vernachlässigbare Interaktion mit den Calciumionen. Bei den anionischen Dispersionen hingegen konnten die Autoren eine deutliche betragsmäßige Reduzierung des Strömungspotentials mit steigender Calciumionenkonzentration aufnehmen. Als Grund dafür wird die Komplexierung von Ca^{2+} -Ionen an die Carboxylgruppen der Polymere genannt.

Die Ergebnisse der Sättigungsdosierung wurden durch die Bestimmung von Adsorptionsisothermen mittels Sedimentationstest überprüft. Aus der Tabelle 3-2 ist ersichtlich, dass ähnliche Dosierungsmengen zum Erreichen der Sättigung wie bei den Zetapotentialmessungen bestimmt wurden (vgl. Tabelle 3-1) und sich somit das Adsorptionsverhalten der Polymerpartikel bestätigte.

Tabelle 3-2: Adsorbierte Mengen an Polymeren auf untersuchten Zementen [87]

Material	Sättigungsdosierung [bwoc] ¹	Adsorbierte Menge _{Sättigung}
CEM I 52,5 R		
+ K1	3 %	10 mg _{Latex} /g _{Zement}
+ A1	8 %	35 mg _{Latex} /g _{Zement}
+ A2	10 %	50 mg _{Latex} /g _{Zement}
CEM I 42,5 R		
+ K1	4 %	16 mg _{Latex} /g _{Zement}
+ A1	7 %	20 mg _{Latex} /g _{Zement}
+ A2	9 %	30 mg _{Latex} /g _{Zement}

¹bwoc = by weight of cement (englisch für „bezogen auf die Masse des Zementes“)

In eigenen Untersuchungen zum Zetapotential wurden auch bei hohen Zugabemengen verschiedener schutzkolloidstabilisierter Polymerdispersionen keine Sättigungskonzentrationen erreicht (siehe dazu Kapitel 5.3.1.2). Zudem ließ sich allein aus den Messdaten nicht ableiten, ob eine Adsorption der Polymerpartikel oder die Anlagerung von Stabilisatormolekülen, die von der Polymerpartikeloberfläche in die Porenlösung übergegangen sind und im nächsten Schritt mit den mineralischen Oberflächen interagieren für die Änderungen des Zetapotentials verantwortlich sind. Die Interpretation elektroakustischer Experimente muss folglich immer in Kombination mit weiteren Methoden erfolgen, wie bspw. der Bestimmung von Adsorptionsisothermen und der Charakterisierung der Zementleimporenlösung. In Kapitel 5.2.1 erfolgt die Auseinandersetzung mit dieser Thematik sowie die detaillierte Beschreibung des Ablaufes der durchgeführten Titrationsexperimente, bei dem einem Zementleim nach Ablauf einer bestimmten Hydratationsdauer die polymere Komponente in definierten Schritten hinzugefügt wird.

3.4.4 Filmbildung von Polymerdispersionen im zementären System

AFRIDI et al. [88] untersuchten die Entwicklung von Polymerfilmen in modifizierten Mörteln nach 28 Tagen mittels SEM. Dabei wurde das unterschiedliche Filmbildungsverhalten von polymermodifizierten Mörteln auf der Basis von Dispersionen und redispergierbaren Pulvern verglichen. Die Ausgangsstoffe waren ein Portlandzement, ein Sand und vier unterschiedliche Redispersionspulver (VA/VeoVa und drei verschiedene Typen von EVA) bzw. zwei Dispersionen (EVA und SBR).

Folgende Schlussfolgerungen konnten aus den Untersuchungsergebnissen abgeleitet werden:

- Infolge fehlender Polymerfilme sind die Bestandteile der unmodifizierten Mörtel locker miteinander verbunden und bilden vergleichsweise geringere mechanische und dauerhafte Eigenschaften aus. Dagegen sind die Bestandteile der Mörtel, die Dispersionen bzw. redispergierbare Pulver enthalten, kompakt miteinander verbunden. Grund dafür sind die vorhandenen Polymerfilme. Dadurch wird eine monolithische Struktur gebildet, welche die mechanischen und dauerhaften Eigenschaften verbessert.
- Die Ergebnisse zeigen, dass die redispergierbaren Pulver im Vergleich zu Dispersionen qualitativ schlechtere Polymerfilme ausbilden.
- In diesen pulvermodifizierten Mörteln sind die Polymerfilme vergleichend zu den dispersionsmodifizierten Mörteln weniger gleichmäßig verteilt.
- Die unterschiedlichen redispergierbaren Pulver zeigen unterschiedliche Filmbildungsfähigkeiten. In dispersionsmodifizierten Mörteln wurden solche Unterschiede kaum beobachtet.
- Die Polymerfilme in den pulvermodifizierten Mörteln können verschiedene Strukturen aufweisen. Sie entstehen entweder netzartig, fadenartig, robust, dicht oder faserig mit glatten oder rauen Oberflächen.
- Die Entwicklung von zusammenhängenden Polymerfilmen ist bei den redispersionspulvermodifizierten Mörteln mit einem Polymergehalt von 5 % bezogen auf den Zement schlecht ausgeprägt. Bei Polymergehalten von 10 % und mehr konnten zusammenhängende Polymerfilme beobachtet werden.

Zur Filmbildung verschiedener Polymerdispersionen unter variierenden Randbedingungen wurde von CHANDRA in [89] die Reaktion eines Styrol-Methacrylsäureesters mit Calciumhydroxid untersucht. Dazu wurden verschiedenen Polymerdispersionen Calciumhydroxidpulver hinzugegeben und die Filmbildung beobachtet. Mit steigendem Calciumhydroxidgehalt wurde die Filmbildung immer weiter reduziert und ab einem Calciumhydroxid/Polymer-Verhältnis von 4/1 fand keine Filmbildung mehr statt. Als Erklärung wurde die ionische Bindung der Calciumionen an die Carboxylgruppen der Polymere aufgeführt. Da die Carboxylgruppen auf der gesamten Polymeroberfläche vorhanden sind, können viele Calciumionen pro Polymerteilchen gebunden werden und wirken dadurch als Kleber zwischen den Calciumhydroxidkristallen. Die Zugabe von Natriumhydroxid führte zu keiner Beeinflussung des Filmbildungsverhaltens der Dispersion. Somit konnte eine Destabilisierung der Dispersion und eine Änderung der Filmbildung infolge des alkalischen Milieus ausgeschlossen werden. Die von CHANDRA bereits 1987 in [89] postulierte Interaktion zwischen den Calciumionen der Zementleimporenlösung und den Carboxylgruppen der Polymere wurde im Zuge der Weiterentwicklung von Analysemethoden in zahlreichen Studien belegt und ist in der Fachwelt als treibender Adsorptionsprozess der entsprechenden Systeme anerkannt. Inwiefern

derartige Komplexe auch zwischen den funktionellen Gruppen der Polymere der eigenen verwendeten Dispersionen (Schutzkolloid und Latexpartikel) und den Calciumionen der Zementleimporenlösung gebildet werden und ob es dadurch zur Destabilisierung der Polypartikel im Zementleim kommt, ist u. a. Gegenstand dieser Arbeit (Kapitel 5).

Ein Beitrag zur Beschreibung des Filmbildungsverhaltens von anionischen Polymerdispersionen auf der Basis von Styrol/n-Butylacrylat und der Einfluss der Porenlösung des Zementes wurde in [90] von GRETZ und PLANK geleistet.

Das Verfilmungsverhalten wurde zunächst an Zementsteinbruchstücken mit unterschiedlichen Polymergehalten nach 28 Tagen Hydrationsdauer mittels ESEM untersucht. Es zeigte sich, dass am Zement adsorbierte Polymerpartikel keine Filme ausbilden. Wurden jedoch Polymergehalte verwendet, die weit über der Sättigungsadsorption liegen, konnten gut ausgebildete Polymerfilme detektiert werden. Es wurde vermutet, dass nur frei in der Porenlösung vorliegende Polymerpartikel verfilmen.

Weiterhin wurde dargelegt, dass die in der Porenlösung vorliegenden Ionen den Filmbildungsprozess beeinflussen. Dazu wurde zunächst das Verfilmungsverhalten einer reinen wässrigen Dispersion im ESEM untersucht. Es zeigte sich, dass die Verfilmung der Dispersion bereits nach 15 Minuten einsetzte und nach drei Stunden vollständig abgeschlossen war. Bei den Untersuchungen in synthetischer Porenlösung hingegen ergab sich eine deutliche Verzögerung der Filmbildung. Mit fortschreitender Trocknung kristallisieren zunächst nur Salze aus der Porenlösung aus. Erste Polymerfilme waren erst nach etwa drei Stunden zu beobachten und selbst nach 24 Stunden erfolgte die Verfilmung der Polymerpartikel nur partiell. Als Gründe für die starke Verzögerung der Filmbildung werden die erschwerte Annäherung der polymeren Partikel infolge der auskristallisierten Salze und die Behinderung des Wasseraustrittes aus den Zwickeln zwischen den dicht gepackten Polymeren genannt. Weiterführende Untersuchungen von PAVLITSCHKE [91] zeigten, dass Chelat-Bindungen zwischen den funktionellen Carboxylat-Gruppen ($-\text{COO}^-$) eines anionischen Styren/n-Butylacrylat-Polymers und den Ca^{2+} -Ionen der Porenlösung die hydrophile Membran der Latexpartikel ausdehnt und die Interdiffusion verzögert und teilweise gehemmt abläuft. Mittels ESEM wurden diskontinuierliche Filme beobachtet, wenn eine salzhaltige Lösung anstelle von Wasser verwendet wurde.

In [92] konnte gezeigt werden, dass ein zur Stabilisierung eingesetzter Polyvinylalkohol die Interdiffusion der Makromoleküle in einer pH-neutralen Umgebung hemmt und somit eine Filmbildung durch den Stabilisator nachteilig beeinflusst wird. ESEM-Untersuchungen von einer mit Wasser verdünnten, bei Raumtemperatur gelagerten, PVOH-stabilisierten Ethylen/Vinylacetat-Dispersion zeigten nach fünf Tagen noch eine dichte Packung der einzelnen, sphärischen Polymerpartikel. Anders stellte sich das Filmbildungsverhalten beim Einsatz von synthetischer Porenlösung anstelle von Wasser dar. Bei der Anwesenheit der in der Porenlösung enthaltenen Ionen kam es zur Ausbildung einer Salzschrift, unter der sich ein Polymerfilm bildete. Durch die Interaktion von Calciumionen mit dissoziierten funktionellen Gruppen des Polyvinylalkohols, wird dieser von der Oberfläche der Latexpartikel entfernt. Die stabilisierende Wirkung wird herabgesetzt und die Polymerpartikel sind in der Lage sich soweit anzunähern, dass die Interdiffusion der Polymerketten zur Ausbildung eines kontinuierlichen Polymerfilms führt.

3.4.5 Komplexierung von Calciumionen der Zementporenlösung

In einem Teil der bereits vorgestellten Veröffentlichungen, die sich mit den Interaktionen zwischen polymeren Additiven und Zementpartikeln befassen, wurde immer wieder die Bildung von Chelat-Komplexen zwischen den funktionellen Gruppen der eingesetzten Polymere und den Calciumionen der Zementleimporenlösung thematisiert. In diesem Kontext wurde mehrfach gezeigt, dass Carboxyl-Gruppen mit den zweiwertigen Metallionen in der Porenlösung und an den Oberflächen der Zementpartikel wechselwirken und Komplexe bilden. Das Adsorptionsverhalten von Polymeren mit derartigen funktionellen Gruppen wird maßgeblich auf die elektrostatische Anziehung zurückgeführt. [93-96] IIDA stellte in [94] fest, dass Calciumionen lokal Bindungen zu den Carboxylgruppen eingehen, die umso stärker werden, je höher die negativen Ladungen auf dem Makromolekül sind. Eine Forschergruppe um BRETTI [96] ergänzte dazu, dass die Kationenkomplexbildung abhängig von verschiedenen Faktoren ist. Sie stellten fest, dass die Stabilität von Erdalkalimetallkomplexen umso größer ist, je höher der pH-Wert sowie das Molekulargewicht des Polymers sind. Mit steigendem Molekulargewicht nimmt die gesamte Polyelektrolytladung zu, was stärkere Interaktionen zwischen den Metallkationen und den funktionellen Gruppen des Makromoleküls nach sich zieht. Die Komplexierung von Calciumionen durch Carboxylgruppen untersuchten ebenfalls GEFFROY et. al. [93]. Gegenstand ihrer Versuche war die Oberflächenkomplexierung von Calcit durch Carboxylate in Wasser. Aus Messungen von Adsorptionsisothermen ergab sich, dass zwei Carboxylgruppen an das Calciumion komplexieren können. Der entstandene Komplex weist ihnen zufolge eine Ringstruktur auf, bei der zwei Carboxylgruppen von einem Polymermolekül mit einem Calciumion und untereinander durch n CH_2 -Gruppen verbunden sind. Es entstehen Fünferinge ($n = 0$), Sechseringe ($n = 1$) und Siebenerringe ($n = 2$), wobei ersterer am stabilsten ist. Die Konfigurationen der entstehenden Moleküle sind in Abbildung 3-27 dargestellt.

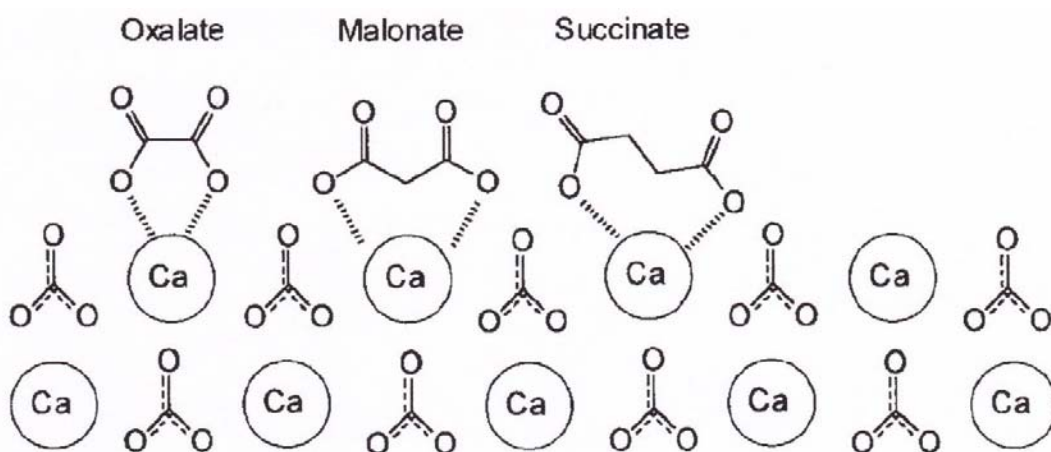


Abbildung 3-27: Die Ausbildung von Ca-Dicarboxylatkomplexen mit n Ringen [93]; Für Oxalat ergeben sich fünfgliedrige, für das Malonsäure-Derivat sechsgliedrige und für das Succinat siebengliedrige Chelatringe

Anstelle von zwei dieser funktionellen Gruppen kann der Chelatring auch mit einem Hydroxidion und einer Carboxylgruppe gebildet werden, wobei die Bindungsstärke der Carboxylgruppe zu Calciumionen stärker ist, als die des Hydroxidions.

Der Bildung von Ca^{2+} -PVOH-Komplexen innerhalb der Zementsuspension wird zumeist keine derart entscheidende Rolle beigemessen, obwohl auch die Schutzkolloide in Abhängigkeit

ihres Verseifungsgrades funktionelle Acetylgruppen aufweisen. So widersprechen beispielsweise die in [68] durchgeführten Untersuchungen zum Einfluss PVOH-stabilsierter Latexdispersionen der Komplexbildung weitestgehend bzw. wird der Einfluss des Schutzkolloids eher für die Initialreaktion, also die Interaktion mit Aluminat und Gips gesehen. Auch in [97] sehen die Autoren die Gegenwart von Polyvinylalkohol eher als Grund für die Hemmung einer Komplexbildung zwischen den Polymerpartikeln und den Ca^{2+} -Ionen, da deren funktionelle Gruppen durch den PVOH abgeschirmt werden.

Inwiefern Komplexbildungen zwischen PVOH-Makromolekülen und Calciumionen bei Interaktionen zwischen polymeren und mineralischen Oberflächen eines PCCs tatsächlich eine Rolle spielen oder auch nicht, wurde im Rahmen der vorliegenden Arbeit ausgehend von vergleichenden Analysen der Porenlösungen nicht modifizierter und PVOH-modifizierter Zementleime erforscht. Eine weitere zentrale Rolle spielten in diesem Zusammenhang die Messung der Änderung elektrokinetischer Eigenschaften von Polyvinylalkoholen durch die Titration von Ca^{2+} -Ionen enthaltender Lösungen und die Bestimmung der Löslichkeit von $\text{Ca}(\text{OH})_2$ in Gegenwart verschiedener Polyvinylalkohole. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind in den Kapiteln 5.2.2 und 5.2.3 dargestellt.

3.5 Strukturierung der Arbeit

Die Analyse des derzeitigen Wissenstandes zeigt, dass aufgrund der intensiven Forschung der letzten Jahre auf dem Gebiet der interpartikulären Wechselwirkungen zwischen den Phasen des Zementes und den polymeren Additiven bereits viele der z. T. parallel ablaufenden Mechanismen und Prozesse beschrieben werden können. In diesem Kontext ist die Wirkungsweise nichtionisch stabilsierter Polymerdispersionen und der zur Stabilisierung eingesetzten Schutzkolloide im zementären System jedoch noch nicht vollständig geklärt. Die vorliegende Arbeit leistet einen Beitrag, diese Systeme insbesondere in Hinblick auf das Adsorptionsverhalten der polymeren Partikel und der Schutzkolloide beschreiben zu können. Die zur Klärung der verschiedenen Fragestellungen durchgeführten Untersuchungen zeigt die Übersicht in Abbildung 3-28. Ausgehend von der Charakterisierung der Ausgangsstoffe und den Vorbetrachtungen zum Einfluss der Polymere auf die Zementhydratation, über die zentrale Fragestellung der Adsorption der Polymere und deren messtechnischer Erfassung, bis hin zu den strukturellen Zustandsanalysen im Leim- bzw. Zementsteingefüge.

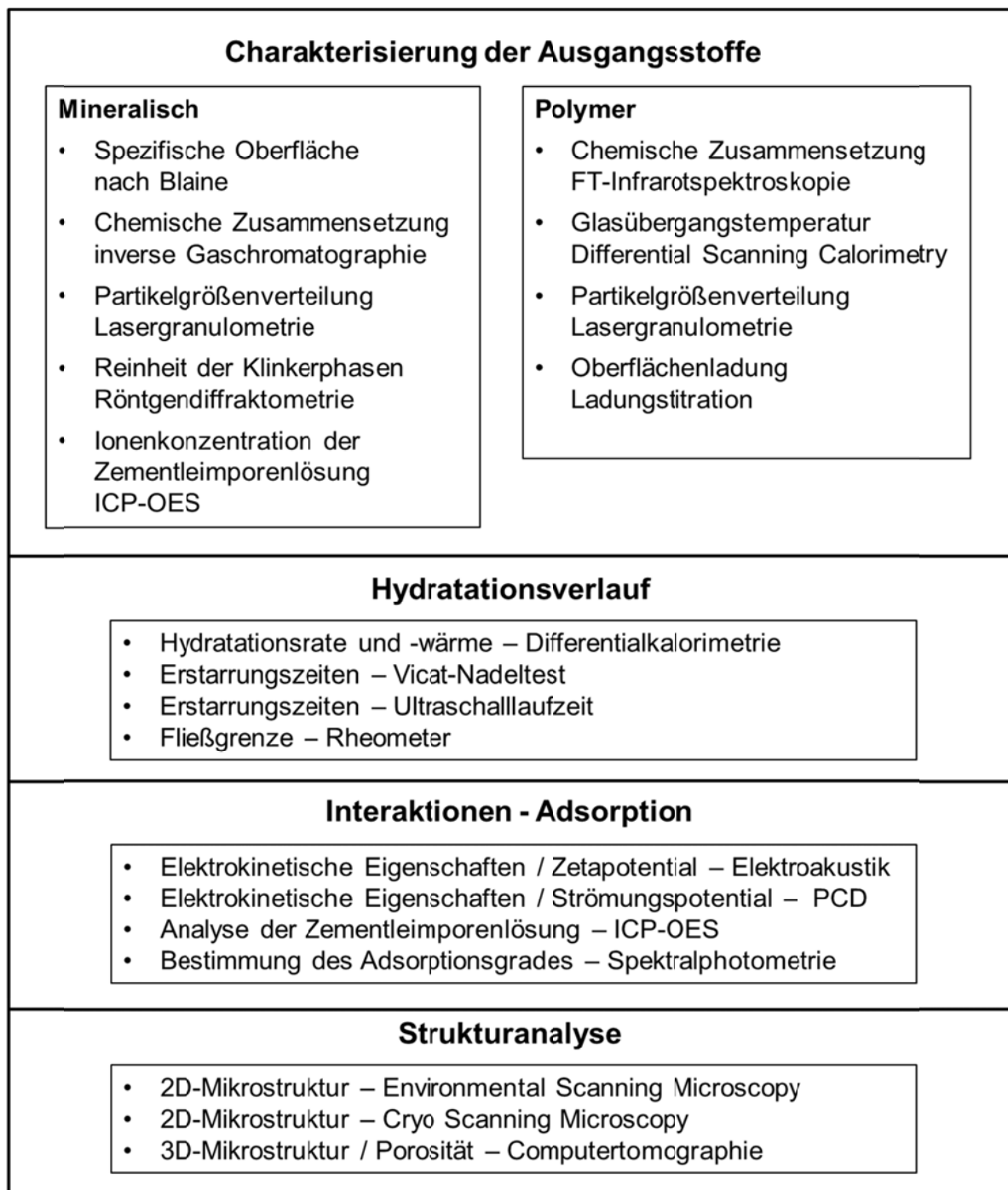


Abbildung 3-28: Ablaufplan

4 EIGENSCHAFTEN DER AUSGANGSSTOFFE UND UNTERSUCHUNGEN ZUM HYDRATATIONSVERLAUF

In Vorbereitung auf die experimentelle Erfassung von Adsorptions- und Wechselwirkungsmechanismen zwischen den polymeren und zementären Bestandteilen wurde zunächst die chemische Zusammensetzung aller mineralischen Ausgangsmaterialien erfasst und die Charakterisierung hinsichtlich ihrer Partikelgrößenverteilung, Dichte und spezifischen Oberfläche vorgenommen.

Neben den vom Hersteller genannten Kenndaten der polymeren Ausgangsstoffe, wie die chemische Basis, der Feststoff- und Stabilisatorgehalt der Dispersionen, der Verseifungsgrad der Stabilisatoren und das Molekulargewicht, wurden für diese Systeme zudem die Glasübergangstemperaturen und die Partikelgrößenverteilungen bestimmt.

Daran anschließend erfolgte die Ermittlung des Einflusses der Polymere auf hydrationskinetische Größen, wie die freiwerdende Hydrationswärme und das Erstarrungsverhalten.

4.1 Methoden zur Charakterisierung der Ausgangskomponenten

4.1.1 Lasergranulometrie

Mit Hilfe der Lasergranulometrie ist die Bestimmung der Korngrößenverteilungen disperser Stoffe möglich. Diese Methode macht sich dabei die Eigenschaft von Partikeln zu Nutze, Lichtstrahlen in Abhängigkeit von ihrer Größe unterschiedlich zu beugen bzw. zu streuen. Zur Charakterisierung der Ausgangsmaterialien wurde mit dem Lasergranulometer Coulter LS 230 der Firma Beckman gearbeitet. Sämtliche Untersuchungen wurden mit dem SV-Modul (Small Volume Modul) durchgeführt, um die teilweise im Nanometerbereich liegenden Partikelgrößen erfassen zu können. Die pulverförmigen Ausgangsstoffe wurden dazu in Isopropanol dispergiert. Für die Analyse der Polymerdispersionen kam deionisiertes Wasser als Flüssigmedium zum Einsatz.

4.1.2 Röntgendiffraktometrie

Zur Beurteilung der Reinheit der Klinkerphasen erfolgte neben der chemischen Analyse eine Röntgenbeugungsanalyse mit einem D 5000 der Firma Siemens. Das Messverfahren beruht darauf, dass bei bekannter Wellenlänge der Glanzwinkel gemessen und nach der BRAGG'schen Gleichung (Gl. 11) der Netzebenenabstand d errechnet werden kann. Die Kombination aller erfassten d -Werte führt letztendlich zur Identifikation der untersuchten Probe.

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin\theta \quad \text{Gl. 11}$$

λ	Wellenlänge der Strahlung
θ	Glanzwinkel, Winkel zwischen dem Röntgenstrahl und der Netzebene
d	Abstand zwischen den Netzebenen
n	Ordnung der Reflexion

Die qualitative Phasenanalyse wurde mit der Bruker EVA Software-Suite, Version 12, gegen die PDF-2 Datenbank durchgeführt.

4.1.3 Analyse der Zementleimporenlösung mittels optischer Emissionsspektrometrie

Die Bestimmung der Ionenkonzentrationen von Calcium, Natrium, Kalium, Magnesium und Schwefel in der Porenlösung wurde mittels optischer Emissionsspektrometrie durchgeführt, wobei der gemessene Schwefelgehalt dem Gesamtsulfatgehalt der Probe entspricht. Für die Messungen wurde das ICP-OES Spektrometer der Fa. Horiba verwendet. Die Elemente werden in diesem Verfahren als Oxide bestimmt, sodass nicht klar ist, in welcher Form sie in der Lösung tatsächlich vorliegen. Allen in der vorliegenden Arbeit aufgeführten Konzentrationen liegen jeweils mindestens zwei Messwerte zugrunde.

Zur Gewinnung der Porenlösung wurden mehrere Ansätze des Zementleimes zu verschiedenen Zeitpunkten der frühen Hydratation mit der Laborzentrifuge 3K30 der Firma Sigma Laborzentrum bei 20.000 min^{-1} für 5 min zentrifugiert und der so gewonnene Überstand direkt im Anschluss gefiltert. Der Vorteil der Zentrifugierung liegt im unmittelbaren Herunterkühlen der Proben durch die hohe Rotationsgeschwindigkeit. Die Hydratation wird auf diese Weise abrupt gestoppt. Die Porengröße des Nylon-Spritzenvorsatzfilters betrug $0,45 \mu\text{m}$. Direkt im Anschluss wurde der pH-Wert mit einer Glaselektrode bestimmt und die Probe mit Salpetersäure verdünnt, um die Ausfällung fester Phasen wie Calciumcarbonat zu verhindern. Die Verdünnung von 1 ml Porenlösung erfolgte mit 10 ml 10 %-iger Salpetersäure. Die Gewinnung der Porenlösung 24 Stunden alter Proben erfolgte durch das Auspressen unter einem mechanischen Druck von 320 bis 360 N/mm^2 .

4.1.4 Differential Scanning Calorimetry

Zur Ermittlung kalorischer Effekte, wie der Glasübergangstemperatur von Kunststoffen, die ohne Gewichtsverluste ablaufen, wurde das DSC Q 200 der Fa. TA Instruments verwendet. Bei der Messung wird die Änderung der Wärmestromdifferenz einer Probe im Vergleich zu einer inerten Referenz aufgenommen. Nach DIN EN ISO 11357 wurde der Temperaturbereich in Abhängigkeit von den zu erwartenden Glasübergangstemperaturen für die Dispersionen auf $-40 \text{ }^{\circ}\text{C}$ bis $60 \text{ }^{\circ}\text{C}$ und für die Polyvinylalkohole auf $-20 \text{ }^{\circ}\text{C}$ bis $60 \text{ }^{\circ}\text{C}$ festgelegt. Aufgeheizt und abgekühlt wurde mit einer Rate von 15 K/min .

4.1.5 Infrarot-Spektroskopie

Die Fourier-Transformations-Infrarot-Spektroskopie (FT-IR), als optisches Verfahren zur qualitativen Charakterisierung der organischen Ausgangsstoffe, beruht auf der Anregung von Molekülschwingungen durch elektromagnetische Wellen im infraroten Frequenzbereich.

Das für die Untersuchungen eingesetzte Fourier-Transformations-Infrarot-Spektrometer (FT-IR) iZ10 der Firma Thermo Scientific bietet die Möglichkeit, die Aufnahme eines IR-Spektrums mittels ATR-Technik durchzuführen (ATR – abgeschwächten Totalreflexion). Dabei wird die Probe auf einen Kristall mit hoher Brechzahl, in diesem Fall Diamant, aufgebracht. Die den Kristall unter ein- oder mehrmaliger Totalreflexion passierende IR-Strahlung wird, nach Maßgabe der aufgetragenen Substanz, wellenlängenabhängig geschwächt. Dabei

entsteht ein Spektrum, welches der Absorptionskurve, die bei der Transmissionsmessung entsteht, sehr ähnlich ist. [98] Der Vorteil dieser Technik ist, dass auch pastöse oder wässrige Proben sehr schnell und präzise mit einer hohen Scanrate gemessen werden können. Zur Konstitutionsermittlung wurden die Infrarotspektren qualitativ, entweder durch den Vergleich mit in Datenbanken vorliegenden Spektren oder durch eine softwareunabhängige Auswertung analysiert.

4.1.6 Ladungsmenge und Strömungspotential mittels Particle Charge Detector (PCD)

Zur Bestimmung der Ladungsmenge der gelösten und der partikulären Polymere wurden Titrationsexperimente mit dem PCD-04 der Firma Müttek und dem dazugehörigen automatischen Titrationssystem durchgeführt. Für die Messungen mussten die Systeme verdünnt werden, was entweder mit deionisiertem Wasser oder mit Elektrolytlösungen (z. B. Porenlösung) bekannter Zusammensetzung geschah. Anschließend wurden 10 ml der zu untersuchenden Suspension bzw. Lösung in die Messzelle aus Polytetrafluorethylen eingefüllt und der Verdrängungskolben eingesetzt. Der schematische Aufbau der PCD-Messzelle ist in der Abbildung 4-1 dargestellt.

Nach dem Einschalten der Messeinheit bewegt sich der Kolben coaxial mit konstanter Frequenz, wodurch die Flüssigkeit dem Kolben entgegengesetzt durch einen Spalt zwischen Kolben und Messzellenwand strömt. Durch diese Bewegung reißt ein Teil der diffusen Ionenschicht suspendierter Partikel ab, so dass in Summe aller Partikelladungen ein messbarer Ladungsstrom entsteht, der in Richtung des Flüssigkeitsstromes fließt und von zwei Elektroden als Wechselspannung abgegriffen wird. Zur Quantifizierung der Ladungen wird eine entgegengesetzt geladene Polyelektrolytlösung hinzutitriert, über deren Verbrauch sich die Ladungsmenge in der zu untersuchenden Lösung befindlicher Partikel oder Wirksubstanzen errechnet (Gl. 12).

Unter Einbeziehung der FARADAY-Konstante F lässt sich entsprechend der Gl. 13 die Ladung in C/g berechnen.

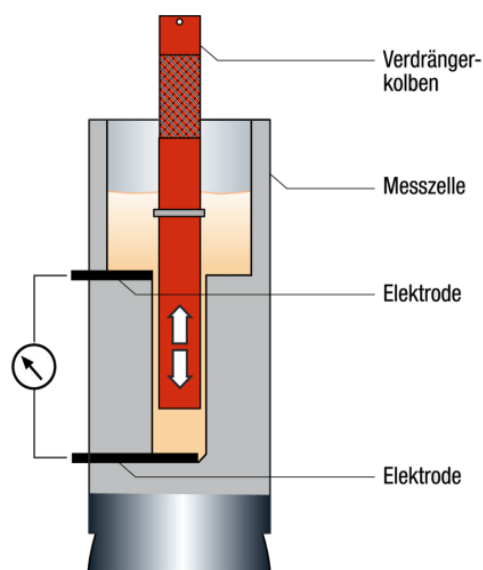


Abbildung 4-1: Aufbau der PCD-Messzelle

$$\text{Ladungsmenge} \left(\frac{\text{eq}}{\text{g}} \right) = \frac{V_{\text{Titrant}} (l) \cdot c_{\text{Titrant}} \left(N \text{ oder } \frac{\text{eq}}{l} \right)}{M_{\text{Feststoff oder Wirksubstanz}} (g)} \quad \text{Gl. 12}$$

$$\text{Ladung} \left(\frac{\text{C}}{\text{g}} \right) = \text{Faradaykonstante} (C) \cdot \text{Ladungsmenge} \left(\frac{\text{eq}}{\text{g}} \right) \quad \text{Gl. 13}$$

4.2 Ausgangskomponenten

4.2.1 Mineralische Ausgangskomponenten

4.2.1.1 Zement / Zementleim

Der verwendete Portlandzement Milke der Firma Heidelberger Zement AG war ein CEM I 52,5 R mit einer spezifischen Oberfläche von 5370 cm²/g (Blaine) und einer Reindichte von 3,15 g/cm³. Dieser Zement zeichnete sich durch eine hohe Qualität und Konstanz in seiner Zusammensetzung aus, die sich aus einem hohen Klinkeranteil und dem damit einhergehenden geringen Anteil an Nebenbestandteilen oder Zumahlstoffen ergibt. Durch sein beschleunigtes Abbindeverhalten und die daraus resultierende erhöhte Anfangsfestigkeit kann dieser Zement die verzögernde Wirkung einer Modifikation weitestgehend kompensieren.

Für die Darstellung sämtlicher Ergebnisse, die unter Verwendung des Milke-Zementes generiert wurden, wurde die Abkürzung „Mi“ gewählt.

Die **chemische und die mineralogische Zusammensetzung** des Milke-Zementes sind in den Tabellen 4-3 und 4-4 angegeben.

Tabelle 4-3: Chemische Zusammensetzung des Milke CEM I 52,5 R (Mi)

Chemische Zusammensetzung des Milke Zementes (Mi) [%]										
CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	Na ₂ O	K ₂ O _{wl}	Na ₂ O _{wl}	SO ₃	CaO _{frei}	MgO
65,5	23,1	4,0	1,4	0,69	0,20	0,45	0,06	3,3	0,5	0,9

Tabelle 4-4: Mineralogische Zusammensetzung des Milke CEM I 52,5 R (Mi)

Mineralogische Zusammensetzung		
Klinkerphase	Nach Bogue [%]	Nach Taylor [%]
C ₃ S	50,7	49,5
C ₂ S	28,0	32,6
C ₃ A	8,2	7,8
C ₄ AF	4,3	1,7

Verschiedene im Zement enthaltene Stoffe, wie z.B. der Kalium- bzw. der Natriumgehalt oder karbonatisierte Bestandteile wie CaCO₃, die beim Glühen Masse verlieren, fließen in diese Berechnungen nicht mit ein, weshalb sich die Summe nicht zu 100 % addiert.

Die Abbildung 4-2 zeigt die **Partikelgrößenverteilung** des Zementes, die mittlere Korngröße x_m beträgt 10,64 µm.

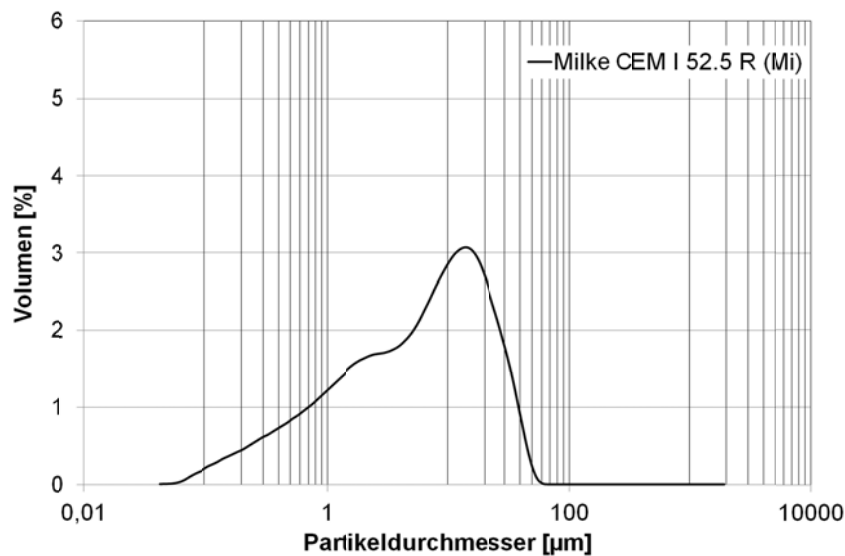


Abbildung 4-2: Partikelgrößenverteilung des Milke CEM I 52.5 R (Mi)

Ausgehend von einem w/z-Wert von 0,6, einem p/z-Wert von 0,15 und einem p_{pvoH}/z -Wert von 0,015 für alle untersuchten Proben, ergaben sich die **Einwaagen** entsprechend Anhang **A1**. Als **Untersuchungszeitpunkte** der frühen Hydratationsphasen (Induktion, Ruhestadium und beginnende Acceleration) wurden 15 Minuten, eine Stunde und drei Stunden festgelegt. Die Zementsuspensionen waren zu diesen Zeitpunkten fließfähig und somit mit nahezu allen Methoden messbar, da der Erstarrungsbeginn erst wesentlich später einsetzt (Kapitel 4.5.2). Die Untersuchung der Entwicklung der Mikrostruktur mittels Rasterelektronenmikroskopie und die Zusammensetzung der Porenlösung wurden zu den oben genannten frühen Zeitpunkten und nach 24 h betrachtet.

Die **Porenlösung** eines mit deionisiertem Wasser angemachten Zementleimes mit einem w/z-Wert von 0,6 wurde nach 15-minütiger, ein-, drei- und 24-stündiger Hydratationsdauer gewonnen und mittels optischer Emissionsspektroskopie mit induktiv gekoppeltem Plasma hinsichtlich der Ionenkonzentration analysiert (Gewinnung und Untersuchung der Porenlösung in Kapitel 4.1.3). Die Ergebnisse der Analyse sind in Tabelle 4-5 aufgeführt.

Für einen Teil der Untersuchungen wurde mit synthetisch hergestellter Porenlösung gearbeitet, deren Ionenkonzentration der Tabelle 4-7 zu entnehmen ist. Die errechneten Einwaagen der Chemikalien für die synthetische Porenlösung (Tabelle 4-6) basieren auf der Analyse der echten Porenlösung des Zementleimes aus dem Milke CEM I 52,5 R nach 15-minütiger Hydratation.

Die Herstellung der synthetischen Porenlösung verlief in Anlehnung an [97] wie folgt:

1. $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ in 450 ml H_2O und $\text{Ca}(\text{OH})_2$ in 350 ml H_2O für 24 h kräftig rühren,
2. Na_2SO_4 in 150 ml der $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ -Lösung geben, unter Rühren auflösen und anschließend die restliche $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ -Lösung dazugeben,
3. K_2SO_4 hinzufügen und unter Rühren auflösen,
4. $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Lösung und KOH-Lösung dazugeben und die Porenlösung auf 1 l auffüllen.

Die zugegebenen Stoffe in der synthetischen Porenlösung sind nicht vollständig in Lösung gegangen. Die Abweichung, die sich aus diesem Grund zwischen der echten und der synthetisch hergestellten Porenlösung ergeben, sind in der Tabelle 4-7 aufgeführt.

Tabelle 4-5: Ionenkonzentration der Porenlösung des Zementleimes

Alter des Zementleimes bzw. -steines [h]	Ca [mg/l]	K [mg/l]	Na [mg/l]	Mg [mg/l]	S [mg/l]	OH [mg/l]
0,25	1084	4778	332	0,2	1216	1450
1	1413	4454	372	0,2	1250	1660
3	1222	4510	394	0,2	1317	1200
24	269	6295	1372	0,0	115	2090

Tabelle 4-6: Einwaagen zur Herstellung synthetischer Porenlösung

Ca(OH)_2 [g/l]	K_2SO_4 [g/l]	KOH [g/l]	Na_2SO_4 [g/l]	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [g/l]
0,599	2,046	5,540	1,026	3,265

Tabelle 4-7: berechnete und tatsächlich Zusammensetzung der synthetischen Porenlösung (sPI) im Vergleich zur echten Porenlösung (ePI)

Ionen	Analyse ePI [mg/l]	Analyse sPI [mg/l]	Differenz [%]
Ca [mg/l]	1084	684	37
K [mg/l]	4778	3884	19
Na [mg/l]	332	362	8
S [mg/l]	1216	986	19

Die pH-Werte der Porenlösungen unterschieden sich trotz der variierenden Ionenkonzentrationen in moderatem Maße. So wies die Porenlösung des Zementleimes einen pH-Wert von 12,3 auf und für die synthetisch hergestellte Porenlösung wurden ein Wert von pH = 12,2 bestimmt.

4.2.1.2 Klinkerphasen

Alit (C_3S) und Tricalciumaluminat (C_3A) sind zwei der Klinkerphasen eines jeden Zementes und für die Strukturausbildung in der frühen Phase der Zementhydratation maßgebend. Die am Forschungsinstitut für Baustoffe (VUSTAH) in Brno synthetisierten reinen Klinkermaterialien lagen zunächst in stückiger Form vor und wurden in Anlehnung an die Eigenschaften des Zementes mit einer Scheibenschwingmühle (Korund-Einsatz) auf eine entsprechende Feinheit gemahlen. Die spezifischen Oberflächen und die Dichten sind in Tabelle 4-8 aufgeführt. Zudem sind Informationen zu den mittleren Partikelgrößen x_m enthalten. Die Partikelgrößenverteilungen zeigt die Abbildung 4-3.

Beim C_3S handelte es sich nach Herstellerangaben und entsprechender Prüfung der chemischen und röntgenographischen Zusammensetzung um monoklines Material mit einer Reinheit von 99,5 % und einem Gehalt an freiem Kalk von $\leq 0,5$ %. Das orthorhombische C_3A wurde mit Natriumoxid stabilisiert, wodurch sich die allgemeine Formel $Na_{2x}Ca_{3-x}Al_2O_6$ ergibt. In Abhängigkeit vom Natrium-Gehalt, der für die Substitution von Calcium verwendet wird, können unterschiedliche Modifikationen synthetisiert werden. Die orthorhombische Modifikation wird bei NaO_2 -Gehalten zwischen 3,7 und 4,6 M.-% erhalten. [99]

Die chemische Analyse ergab die in Tabelle 4-9 angegebenen Zusammensetzungen. Die entsprechenden Diffraktogramme sind den Anhängen **A2** und **A3** zu entnehmen.

Tabelle 4-8: Charakterisierung der reinen Klinkerphasen hinsichtlich Dichte, spezifischer Oberfläche und Porosität

Material	Reindichte [g/cm^3]	Spezifische Oberfläche nach BLAINE [cm^2/g]	Porosität [%]	x_m
C_3S	3,2	6568	0,5	10,72
C_3A	3,0	5050	0,5	17,98

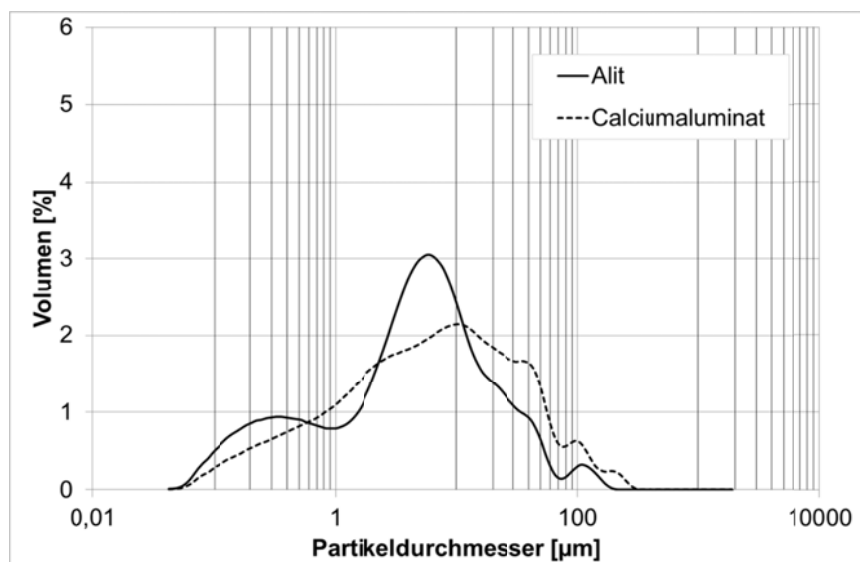


Abbildung 4-3: Partikelgrößenverteilung der reinen Klinkerphasen

Tabelle 4-9: Chemische Zusammensetzung der Reinphasen

Chemische Zusammensetzung [%]							
C_3S			C_3A				
CaO	SiO ₂	CaO _{frei}	CaO	Al ₂ O ₃	CaO _{frei}	Na ₂ O	Wl. Na ₂ O
72,4	26,3	0,1	58,7	36,2	0,1	0,09	0,1

4.2.1.3 Gesteinsmehle

Als Zusatzstoffe kamen ein Kalksteinmehl (abgekürzt mit KSM) und ein Quarzmehl (abgekürzt mit QM) zum Einsatz, deren chemische Zusammensetzungen in den folgenden Tabellen aufgeführt sind. Die Wahl der Gesteinsmehle geschah praxisorientiert, da es sich um übliche Materialien handelt, die als Kompositmaterial oder Füllstoffe in Betonen und Mörteln eingesetzt werden. Diese feinverteilten Stoffe beeinflussen bestimmte Eigenschaften des Beton, insbesondere die Verarbeitbarkeit des Frischbetons und die Dichtigkeit des Festbetons. Dabei beeinflussen sie die Hydratation kaum, sondern dienen in erster Linie der Verbesserung des Kornaufbaus im Mehlkornbereich.

Beide Stoffe entstammen technischen Herstellungsprozessen und weisen eine entsprechende Qualität hinsichtlich der chemischen Zusammensetzung auf (Tabelle 4-10 und Tabelle 4-11, Diffraktogramme in den Anhängen **A5** und **A4**). Die Messwerte der Dichte, der spezifischen Oberfläche und die Charakterisierung hinsichtlich der Partikelgrößenverteilung sind in Tabelle 4-12 und in Abbildung 4-4 dargestellt. Zudem wurde für die Kalksteinmehlsuspension die Ionenkonzentration der Flüssigphase analysiert, da aufgrund der chemischen Zusammensetzung des Mehles nicht-inertes Verhalten beim Kontakt mit Wasser erwartet wurde. Die Ergebnisse, dargestellt in Tabelle 4-13, wurden für einen Kalksteinmehlleim mit einem Wasser-Kalksteinmehl-Verhältnis von 0,6 gewonnen. Sie zeigen, dass neben Calcium vor allem auch Kalium, Natrium und Schwefel in Lösung gehen.

Tabelle 4-10: Chemische Zusammensetzung des Kalksteinmehles (KSM)

Chemische Zusammensetzung [%]								
CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	Na ₂ O	SO ₃	MgO	Glühverlust
46,8	10,9	4,2	1,3	1,02	0,3	0,6	1,2	34

Tabelle 4-11: Chemische Zusammensetzung des Quarzmehles (QM)

Chemische Zusammensetzung [%]							
CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	Na ₂ O	TiO ₂	MgO
0,016	99,6	0,113	0,021	0,025	0,007	0,042	0,005

Tabelle 4-12: Charakterisierung der Zuschlagsphasen hinsichtlich Dichte, spezifischer Oberfläche und Porosität

Material	Reindichte [g/cm ³]	Spezif. Oberfläche [cm ² /g]	Porosität [%]	x _m
KSM	2,742	5380	0,51	23,71
QM	2,6705	4990	0,5	15,85

Tabelle 4-13: Ionenkonzentration der Porenlösung des Kalksteinmehlleimes

Alter des Kalksteinmehlleimes [h]	Ca [mg/l]	K [mg/l]	Na [mg/l]	Mg [mg/l]	S [mg/l]	OH [mg/l]
0,25	676	284	108	0,45	528	110

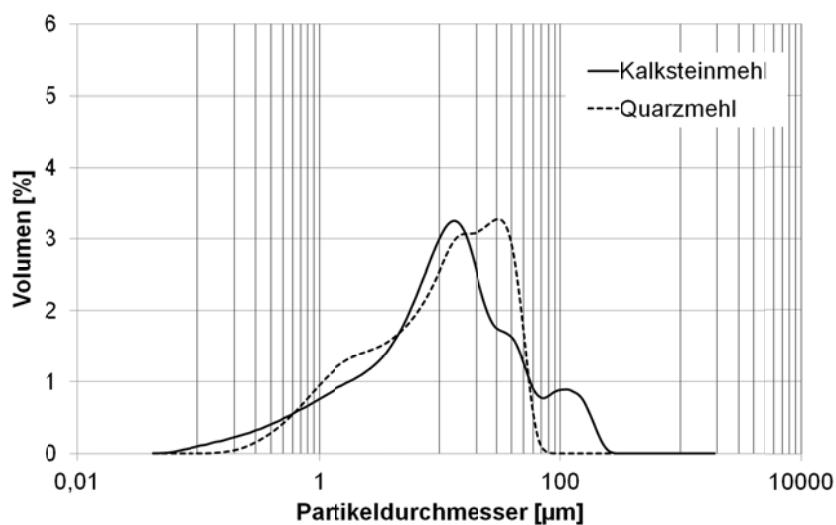


Abbildung 4-4: Partikelgrößenverteilungen der Gesteinsmehle

4.2.2 Polymerdispersionen und Schutzkolloide

Für die Untersuchungen standen vier Modelldispersionen mit unterschiedlicher Zusammensetzung, Teilchengröße und Molekulargewicht der Firma Wacker Chemie AG zur Verfügung. Die Stabilisierung der Modelldispersionen erfolgte mit dem teilverseiften Schutzkolloid Polyvinylalkohol PVOH 1 (siehe Tabelle 4-16, S. 69) zu verschiedenen Gehalten. In der nachfolgenden Tabelle 4-14 sind die Bezeichnungen und die wesentlichen Kenndaten der verwendeten Modelldispersionen zusammengefasst. Die Diagramme, der nach DIN EN ISO 11357 mittels Scanning Differential Calorimetry (DSC) bestimmten Glasübergangstemperatur T_G , befinden sich in den Anhängen **A6** bis **A9**.

Tabelle 4-14: Kenndaten der Modelldispersionen

Disper- sion	Polymer- art	Fest- stoff- gehalt [%]	Molekulargewicht [g/mol]	Teilchengrö- ße, Modal- wert [nm]	T_G [°C]	PVOH1- Gehalt [%]	pH- Wert
A	VAc/E	58	400.000 – 500.000	1000	16	1,83	4,3
B	VAc/E	53	400.000 – 500.000	1000	-4,5	3,25	3,2
C	VCE	49	< 400.000	400	16	4,11	2,1
D	SA	50	k. A.	2000 (80 %); 500 (20 %)	22,5	4,41	5,2
VAc/E	Vinylacetat-Ethylen		VCE	Vinylchlorid-Ethylen		SA	Styren-Acrylat
PVOH	Polyvinylalkohol		T_G	Glasübergangstemperatur			

Zur weiteren Charakterisierung der Dispersionen wurden deren Infrarotspektren aufgenommen. Zwar wäre die direkte Aufgabe auf den ATR*-Kristall möglich, die Banden des Wassers würden jedoch die spezifischen Banden der Polymere z. T. überlagern. Aus diesem Grund wurden die Dispersionen vor den Untersuchungen drei Tage bei 60 °C im Trockenschrank getrocknet. Die Infrarotspektren der auf diese Weise gewonnenen Polymerfilme sind in den Abbildungen 4-5 bis 4-8 dargestellt.

Allen Spektren ist die durch die Streckschwingung von OH-Verbindungen verursachte, breite Bande im Wellenzahlenbereich von 3700 cm^{-1} bis 3150 cm^{-1} gemein, die durch PVOH-Makromoleküle und ggf. durch adsorptiv gebundenes Wasser in den Systemen enthalten sind. Die Schwingungsbanden der in allen Dispersionen enthaltenen Methylen-Verbindungen sind durch die symmetrischen und antisymmetrischen C-H-Valenzschwingungen bei etwa 2950 cm^{-1} und 2800 cm^{-1} gekennzeichnet.

*ATR: von attenuated total reflection; dt.: abgeschwächte Totalreflexion

Dispersionen A-VAc/E und B-VAc/E

Die nachfolgende Abbildung zeigt die Spektren der Vinylacetat/Ethylen-Copolymer-Dispersionen, welche geprägt sind durch

- die Streckschwingung von O-H-Verbindungen bei $\nu = 3359\text{ cm}^{-1}$,
- die antisymmetrische und die symmetrische C-H-Streckschwingung von CH_2 -Verbindungen bei $\nu = 2938\text{ cm}^{-1}$ und $\nu = 2863\text{ cm}^{-1}$, bzw. die antisymmetrische Streckschwingung der CH_3 -Verbindungen,
- die Streckschwingung von C=O-Verbindungen bei $\nu = 1734\text{ cm}^{-1}$ und
- die Streckschwingung von C-O-Verbindungen bei $\nu = 1242\text{ cm}^{-1}$.

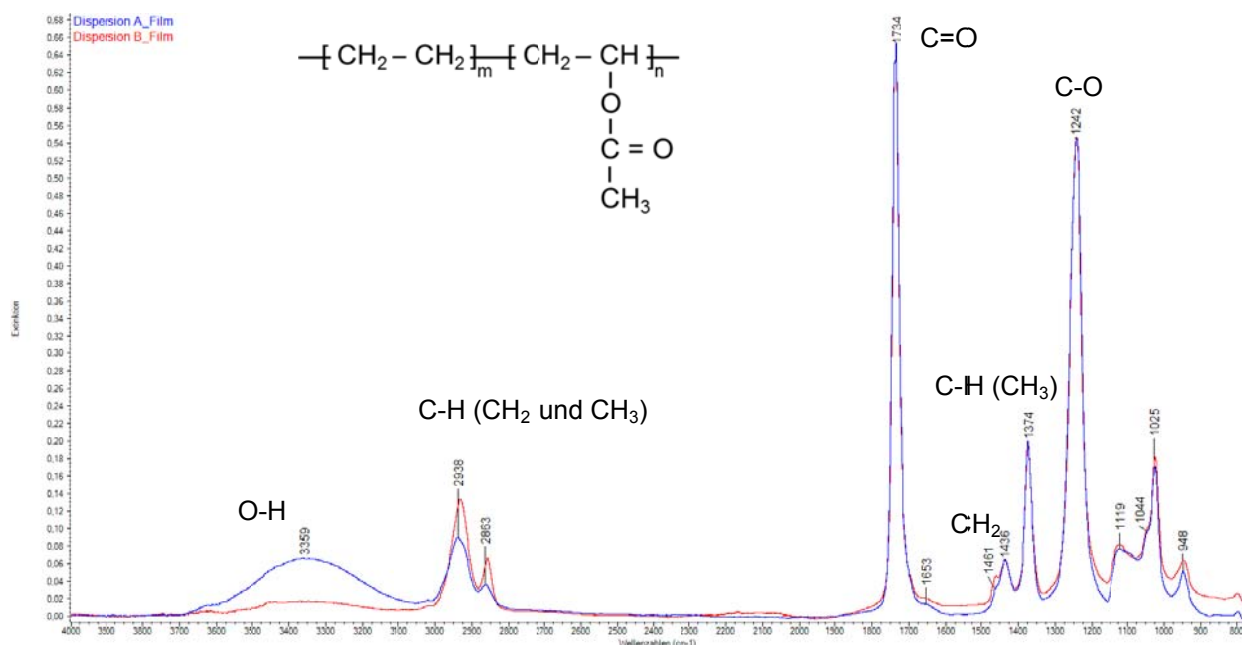


Abbildung 4-5: IR-Spektrum der Dispersionen A-VAc/E und B-VAc/E

Dispersion C-VCE

Eine besondere Auffälligkeit weist Dispersion C-VCE auf, die eine deutlich ausgeprägte Bande im Bereich der OH-Streckschwingung besitzt, die weitestgehend den Stabilisatoren zuzuordnen ist. Nach Angabe eines Vertreters der Herstellerfirma enthält die Dispersion C-VCE nicht ausschließlich Polyvinylalkohol, sondern auch Laurat, das Ester der Laurinsäure, zur Stabilisierung. Die Struktur besagten anionischen Tensids lautet $C_{12}H_{24}O_2$ und ist in Abbildung 4-7 dargestellt. Die Wirkung der Carboxylgruppen wird bei der Interpretation der Untersuchungen zum Adsorptionsverhalten berücksichtigt.

Die nachfolgende Abbildung zeigt das Spektrum der Vinylchlorid/Ethylen-Copolymer-Dispersion, welches sich durch

- die Streckschwingung von O-H-Verbindungen bei $\nu = 3334 \text{ cm}^{-1}$,
- die antisymmetrische und die symmetrische C-H-Streckschwingung von CH_2 -Verbindungen bei $\nu = 2938 \text{ cm}^{-1}$ und $\nu = 2861 \text{ cm}^{-1}$, bzw. die antisymmetrische Streckschwingung der CH_3 -Verbindungen,
- die Streckschwingung von C=O-Verbindungen bei $\nu = 1730 \text{ cm}^{-1}$ (Laurat),
- die aliphatischen C-H-Beugeschwingungen bei $\nu = 1459 \text{ cm}^{-1}$ und $\nu = 1434 \text{ cm}^{-1}$,
- die Streckschwingung von C-O-Verbindungen bei $\nu = 1240 \text{ cm}^{-1}$ (Laurat) und
- die aliphatischen C-C-Beugeschwingungen bei $\nu = 1098 \text{ cm}^{-1}$ auszeichnet.

Die Valenzschwingung der C-Cl-Verbindungen liegt im Wellenzahlenbereich kleiner 800 cm^{-1} , welcher zum Zeitpunkt der Messung gerätebedingt nicht erfasst werden konnte.

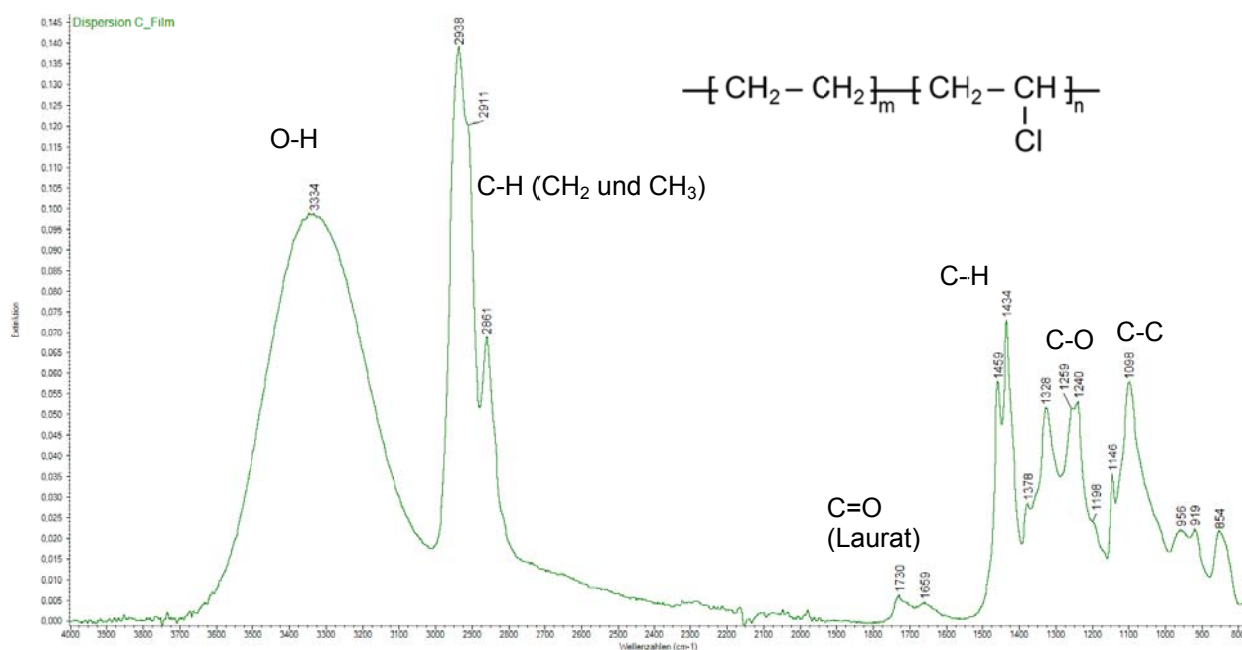


Abbildung 4-6: IR-Spektrum der Dispersion C-VCE

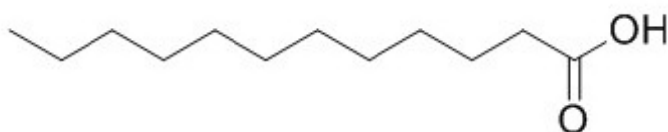


Abbildung 4-7: Struktur der Laurinsäure (systematischer Name: Dodecansäure)

Dispersion D-SA

Die Abbildung 4-8 zeigt das Infrarotspektrum der Dispersion D-SA welches durch die folgenden Schwingungsbanden geprägt ist:

- die Streckschwingung von O-H-Verbindungen bei $\nu = 3345 \text{ cm}^{-1}$,
- die antisymmetrische und die symmetrische C-H-Streckschwingung von CH_2 -Verbindungen bei $\nu = 2959 \text{ cm}^{-1}$ und $\nu = 2873 \text{ cm}^{-1}$, bzw. die antisymmetrische Streckschwingung der CH_3 -Verbindungen,
- die Streckschwingung von Carboxylgruppen bei $\nu = 1734 \text{ cm}^{-1}$ (rote Markierung) und
- die Gerüstschwingungen der C-C-Verbindungen des aromatischen Rings bei $\nu = 1603 \text{ cm}^{-1}$, $\nu = 1585 \text{ cm}^{-1}$ und $\nu = 1497 \text{ cm}^{-1}$ (blaue Markierung).

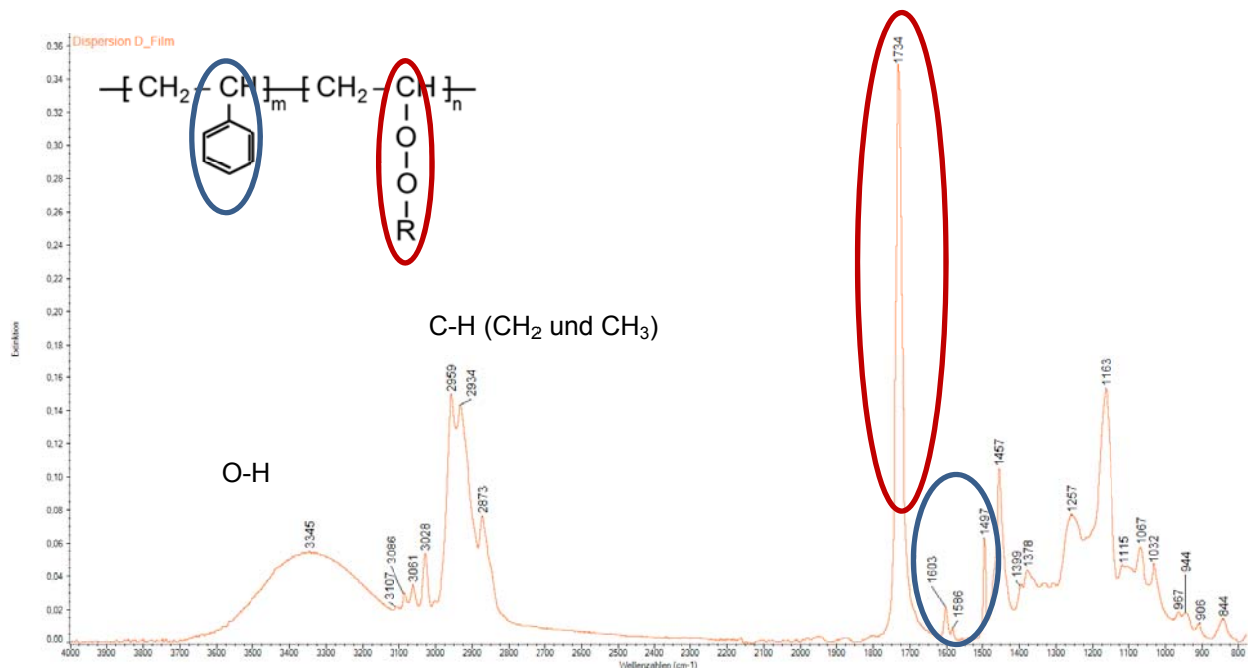


Abbildung 4-8: IR-Spektrum der Dispersion D-SA

Zur Ermittlung der Oberflächenladung der verschiedenen Polymerpartikel wurde mittels Ladungstitration der Verbrauch eines entgegengesetzt geladenen Titranten ermittelt, der nötig ist, um den isoelektrischen Punkt der Suspension zu erreichen. Aufgrund des negativen Ausgangspotentials aller Dispersionen wurde das kationische Polymer Diallyl dimethylammonium chlorid (polydamac, $c = 0,001 \text{ mol/l}$) zum Erreichen des Ladungsnullpunktes verwendet. Die Ergebnisse in Abbildung 4-9 zeigen, dass mit steigendem PVOH-Gehalt der Dispersionen die Ladung der Partikel (suspendiert in deionisiertem Wasser) zunimmt. Die Dispersion C-VCE weist aufgrund des zusätzlichen Vorhandenseins von stark polaren Carboxylgruppen im Vergleich die höchste Ladung auf.

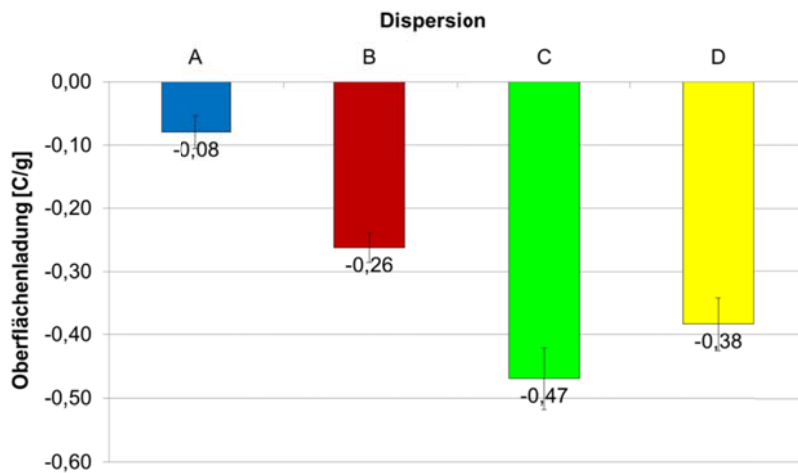


Abbildung 4-9: Oberflächenladungen der Polymerpartikel in deionisiertem Wasser

Durch die Erhöhung der Ionenstärke der Flüssigphase steigt die Oberflächenladung der dispergierten Partikel deutlich an, wie die Abbildung 4-10 beispielhaft für die Dispersion A-VAc/E zeigt. Im alkalischen Milieu eines Zementleimes weisen die Dispersionen infolge der Ionisation von Acetatgruppen eine deutlich höhere Ladungsdichte auf. Im Zusammenhang mit den Adsorptionsuntersuchungen im Kapitel 5.3.2 wird näher auf diese Thematik eingegangen. Dort sind auch die Einzelheiten zu den Messungen und die Ergebnisse für die drei weiteren Dispersionen und der Polyvinylalkohole aufgeführt.

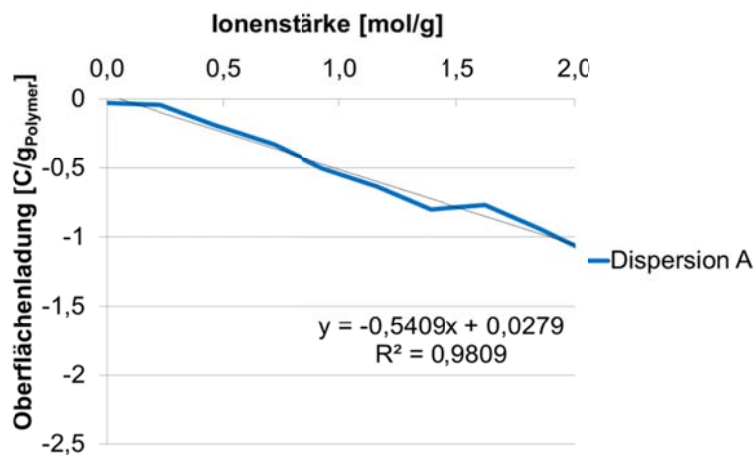


Abbildung 4-10: Oberflächenladung der Partikel der Dispersion A-VAc/E bei zunehmender Ionenstärke der Flüssigphase

Neben der Oberflächenladung spielen auch die Partikelgrößenverteilungen der Polymerdispersionen bei den Adsorptionsvorgängen im zementären System eine wichtige Rolle. Die Bestimmung erfolgte mittels Lasergranulometrie und ist in Abbildung 4-11 dargestellt. Die Dispersionen A-VAc/E und B-VAc/E wiesen eine nahezu identische, bimodale Verteilung der Partikel auf.

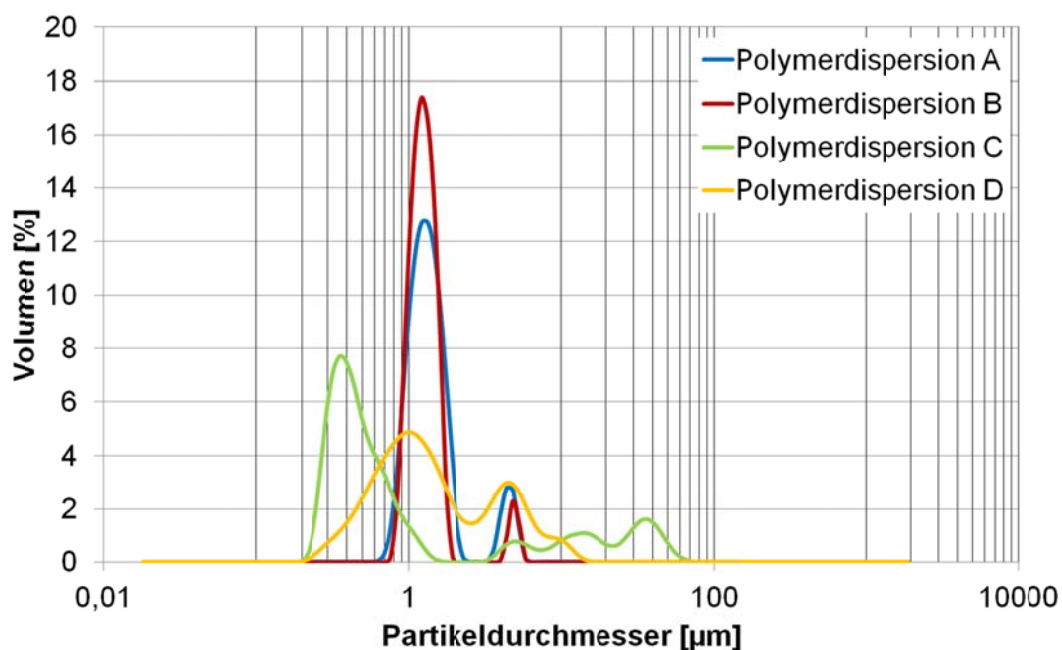


Abbildung 4-11: Partikelgrößenverteilungen der Polymerdispersionen

Dispersionsseren

Die Flüssigphasen der Modelldispersionen wurden bspw. für Zetapotentialmessungen der Polymerdispersionen benötigt, um den Einfluss der darin enthaltenen Substanzen (z. B. Schutzkolloid-Makromoleküle) zu berücksichtigen. Zur Gewinnung dieser Seren mussten die festen Bestandteile der Dispersionen von der flüssigen Phase getrennt werden. Die Seren der vier Modelldispersionen wurden von der Wacker Chemie AG Burghausen mittels Ultrazentrifugierung gewonnen und bereitgestellt. Die ermittelten Feststoffgehalte der Seren sind in Tabelle 4-15 zusammengefasst.

Tabelle 4-15: Kenndaten der Seren

Bezeichnung Serum	Serum der Dispersion	Feststoffgehalt [%]
As	A-VAc/E	2,2
Bs	B-VAc/E	1,4
Cs	C-VCE	1,7
Ds	D-SA	1,6

Die Seren und die Dispersionen wurden bei etwa 8 °C gelagert.

Polyvinylalkohole

Zur Untersuchung des Einflusses der als Stabilisatoren dienenden Polyvinylalkohole bspw. auf die Hydratationskinetik des Zementes oder die Oberflächeneigenschaften der Reinphasen wurden drei verschiedenartige PVOHs der Firma Sekisui Chemical Co., Ltd. von der Wacker Chemie AG Burghausen bereitgestellt. Deren Bezeichnungen und Eigenschaften sind in der Tabelle 4-16 zusammengefasst. Sie unterschieden sich im Wesentlichen in ihrem Molekulargewicht und im Verseifungsgrad. Die Polyvinylalkohole lagen als Granulate vor und wurden nach einer Lösevorschrift vor den Untersuchungen in 80 °C warmes, deionisiertes Wasser eingestreut und unter stetigem Rühren auf einem beheizten Magnetrührer, innerhalb von zwei Stunden aufgelöst. In Abhängigkeit vom Verseifungsgrad wurde ein Feststoffgehalt zwischen 10 M.-% und 20 M.-% angestrebt. Die bessere Löslichkeit teilverseifter Polyvinylalkohole ermöglichte den höheren Gehalt in der Lösung. Der tatsächliche Feststoffgehalt wurde nach dem Abkühlen aus den Einwaagen berechnet. Je Charge wurden etwa 100 g Lösung hergestellt, welche bis zu den Untersuchungen bei Normalklima (20 °C, 65 % r. LF) im Labor gelagert wurden. Um Einflüsse der Alterung (z. B. die Bildung von Mikrogeleilchen) auf die Untersuchungsergebnisse zu vermeiden, wurden die Lösungen jedoch meist unmittelbar vor der Verwendung hergestellt.

Tabelle 4-16: Kenndaten der Polyvinylalkohole

Bezeichnung	Polymer	Molekulargewicht [g/mol]	Verseifungsgrad [%]
1	PVOH 1	20.000 – 25.000	88 (teilverseift)
2	PVOH 2	20.000 – 25.000	98 (vollverseift)
3	PVOH 3	80.000 – 90.000	88 (teilverseift)

Zur weiteren Charakterisierung wurden Polyvinylalkoholfilme infrarotspektroskopisch untersucht. Auf Grundlage der aufgenommen Spektren (Abbildung 4-12) ließen sich die strukturellen Unterschiede zwischen den teilverseiften Polyvinylalkoholen und dem vollverseiften System deutlich darstellen. Die durch die Streckschwingungen von C=O-Verbindungen erzeugte Bande bei 1735 cm^{-1} ist bei dem vollverseiften Polyvinylalkohol deutlich weniger stark ausgeprägt, als es bei den teilverseiften Polyvinylalkoholen der Fall ist. Gleiches gilt für die Bande bei einer Wellenzahl von 1251 cm^{-1} , die für die teilverseiften Systeme das vermehrte Vorhandensein von C-O-Verbindungen belegt und im Spektrum des PVOH 2 lediglich als Schulter vorhanden ist.

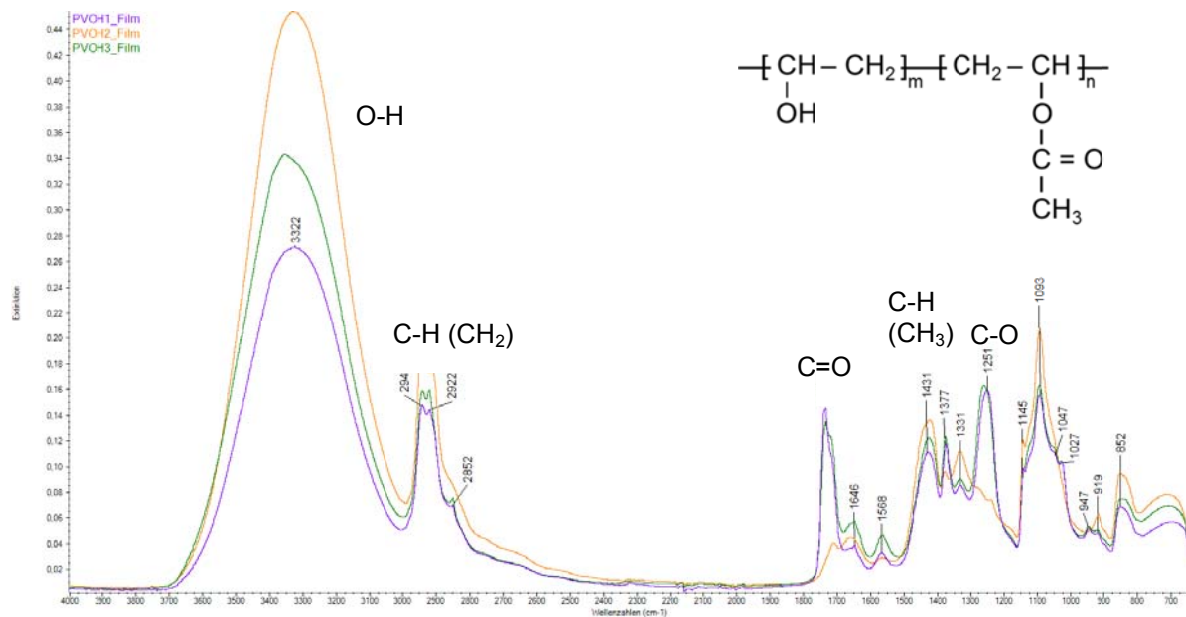


Abbildung 4-12: IR-Spektren der Polyvinylalkohole

Wie schon die Polymerpartikel der Dispersionen wiesen auch die in Lösung vorliegenden Polyvinylalkohole eine negative Ladung auf (Abbildung 4-13). Die Quantifizierung durch die Ladungstitration ergab, dass die Schutzkolloide unabhängig vom Verseifungsgrad nur sehr geringe Ladungen besitzen, wenn die Messungen in Wasser durchgeführt werden. Im Rahmen des Messfehlers wurden keine Abweichungen bestimmt. Inwiefern sich die Ladungen der Hydrokolloide bei steigender Ionenstärke ändern, wird im Kapitel 5.3.2 behandelt.

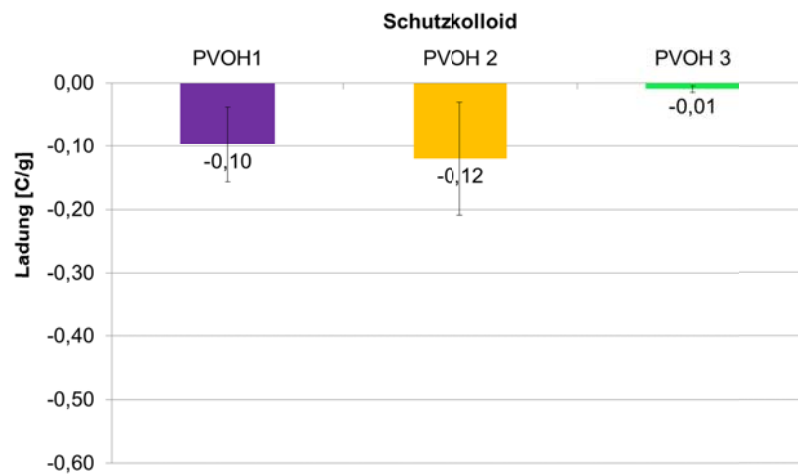


Abbildung 4-13: Ladungen der Schutzkolloide

4.3 Probenherstellung und Probenbezeichnungen

Probenherstellung

Die Herstellung der Leimproben aus den verschiedenen pulverförmigen Ausgangsstoffen, die entweder in deionisiertem Wasser oder in Wasser-Polymergemischen suspendiert wurden, erfolgte für alle Untersuchungen auf die gleiche Art und Weise:

1. Mischen des Anmachwassers und der polymeren Komponente bei langsamer Drehgeschwindigkeit ($n \approx 200 \text{ min}^{-1}$) für 1 min mit Hilfe eines Standrührwerks mit Dissolvereinsatz,
2. Zugabe des Feststoffes innerhalb von 15 sec (Nullzeit),
3. Mischen für 1 min bei mittlerer Umdrehungsgeschwindigkeit ($n \approx 350 \text{ min}^{-1}$),
4. 90 sec Mischpause, um Anhaftungen am Becherrand oder am Rührwerkzeug zu lösen,
5. Mischen der Suspension für 1 min bei Erhöhung der Drehgeschwindigkeit auf $n = 850 \text{ min}^{-1}$.

Probenbezeichnung

Im vorhergehenden Kapitel wurden für alle Ausgangsstoffe Abkürzungen eingeführt, aus denen sich die Bezeichnungen der daraus hergestellten Proben ableiten lassen.

Für den Milke-Zement wurde „Mi“ als Abkürzung verwendet, „KSM“ steht für das Kalksteinmehl und „QM“ für das Quarzmehl. Den reinen Klinkerphasen bleiben die Bezeichnungen „C₃S“, „C₃A“ und „C-A-H“ unverändert erhalten. Die nichtmodifizierten Referenzproben sind durch die Ziffer 0 gekennzeichnet. Dies gilt für alle mineralischen Ausgangsstoffe.

Die Buchstaben A, B, C, und D kürzen die Dispersionen entsprechend der Tabelle 4-14 ab. Im Fließtext erfolgt für diese Systeme zudem noch die Erweiterung um das Kürzel der chemischen Basis:

- Dispersion A-VAc/E
- Dispersion B-VAc/E
- Dispersion C-VCE
- Dispersion D-SA

Die Polyvinylalkohole erhalten die Ziffern 1, 2 und 3 entsprechend der Tabelle 4-16. Wenn es erforderlich ist, wird zudem die verwendete Flüssigphase angegeben und wie folgt abgekürzt:

- ePI = echte Porenlösung, gewonnen nach 15-minütiger Hydratation des Milke-Zementes bei einem w/z-Wert von 0,6
- sPI = synthetisch hergestellte Porenlösung
- H₂O = deionisiertes Wasser

An erster Stelle der Bezeichnungen steht die polymere Komponente oder die „0“ für Referenzproben, gefolgt vom Kürzel des mineralischen Ausgangsstoffs. Die Flüssigphase steht in

Klammern dahinter. So bezeichnet z. B. die Probenbezeichnung **1-KSM (ePI)** einen mit PVOH 1 modifizierten Kalksteinmehleim, bei dem als Flüssigphase echte Porenlösung zum Einsatz kam.

4.4 Methoden zur Charakterisierung des Hydratationsverlaufs

Inwiefern die vier Polymerdispersionen Einfluss auf die Hydratationskinetik bzw. das Erstarrungsverhalten von Zementleimen nehmen, wurde im Vergleich zu einer nicht modifizierten Referenz mit bewährten Methoden der Zementchemie untersucht: der isothermen Wärmeleitungs-kalorimetrie (Differentialkalorimetrie), der Bestimmung der Erstarrungszeiten mit dem Vicat-Nadel-Test und der Messung der Ultraschalllaufzeit über eine definierte Distanz. Diese grundlegenden Untersuchungen wurden den Interaktions- und Adsorptionsuntersuchungen vorangestellt, um messbare Veränderungen des Hydratationsverlaufes reflektierend zu erläutern.

4.4.1 Differentialkalorimetrie

Zur Bestimmung der Wärmefreisetzung während der ersten 48 Stunden der Zementhydratation wurde das isotherme Wärmeleitungs-kalorimeter ToniCal Trio 2 verwendet, welches die freiwerdende Wärme dreier Proben zeitgleich und unabhängig voneinander erfassen kann. Für die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse ist es erforderlich, dass zum einen die Homogenität der Leime gewährleistet werden kann und zum anderen der Startzeitpunkt einer jeden Messung identisch ist. Aus diesem Grund wurden die Proben außerhalb der Messzellen hergestellt (Abbildung 4-14) und der Nullzeitpunkt der Messung auf vier Minuten nach dem Ende des Anrührens festgelegt.

Präparationsschritte

Nach der Temperierung der zuvor abgewogenen Ausgangsstoffe im Gerät (24 Stunden bei 20 °C), erfolgte die Herstellung entsprechend der im Kapitel 4.3 beschriebenen Mischvorschrift. Anschließend wurden die Leime bis zu einer festgelegten Höhe in Reagenzgläser gefüllt und aus der Masse des eingefüllten Leimes der Feststoffanteil und der Anteil der Flüssigphase berechnet. Nach der Eingabe dieser Parameter und der Temperatur in die Gerätesoftware wurden die Proben in das Gerät eingesetzt und die 48-stündige Messung der freiwerdenden Wärme gestartet. Die Dauer der Probenvorbereitung wurde protokolliert und in der Auswertung berücksichtigt.



Abbildung 4-14: Homogenisierte, modifizierte Zementleimprobe nach der kalorimetrischen Messung

Die Ausnahme von dieser Art der Präparation bilden die mit Calciumaluminat hergestellten Leime, bei denen bereits innerhalb der ersten Minuten ein Großteil der Hydratationswärme frei wird. Auf den Einsatz eines Abbindereglers wurde bewusst verzichtet, um die in der Literatur beschriebene Affinität der Polymere zum Aluminat (Kapitel 3.4.1) für nichtionische Systeme zu prüfen.

Für die Messung dieser Proben wurden die Einzelkomponenten im Gerät temperiert und anschließend fand die Zugabe der Flüssigphase (Wasser oder Wasser-Polymer-Gemisch) zum

C₃A-Pulver mit Hilfe einer Spritze statt. Daraufhin wurde die Messung gestartet und die Komponenten mittels Spatels vermengt. Aufgrund der hohen hydraulischen Aktivität des Materials war eine vollständige Homogenisierung nicht möglich. Zudem geben wasserreiche frühe C-A-H-Phasen das Wasser im weiteren Verlauf der Hydratation wieder ab, so dass nach der Messung ein Wasserüberstand auf den Proben zurückblieb.

4.4.2 Erstarrungszeiten

Die Bestimmung der Erstarrungszeiten erfolgte durch die Messung der Eindringtiefe der Vicat-Nadel, in Anlehnung an die Prüfnorm DIN EN 196-3. Um die Vergleichbarkeit insbesondere mit der Kalorimetrie zu gewährleisten, besaßen die Zementleime nicht die Normsteife, sondern waren aufgrund der festgelegten Parameter ($w/z = 0,6$ und $p/z = 0,15$) weniger viskos. Die Proben wurden bis zur Prüfung mit einem Uhrglas abgedeckt gelagert, um die Austrocknung durch verdunstendes Wasser zu verhindern.

4.4.3 Ultraschalllaufzeit

Geräte zur Messung der Ultraschalllaufzeit haben sich für die Beschreibung von Erhärtungsprozessen in Zementleimen als effizientes und leicht handelbares Werkzeug erwiesen. Die Messung der Ultraschalllaufzeit in m/s erfolgte mit dem 8-Kanal-Ultraschall-Messsystem IP-8 der Firma Ultratest. In diesem Gerät sind Schallsender und Schallempfänger in die Wandung einer Silikonform eingebracht und liegen sich im Abstand von 5 cm direkt gegenüber. In die zylindrische Messzelle zwischen den Ultraschallköpfen wird der Zementleim eingefüllt und abgedeckt, um die Verdunstung des Wassers zu unterbinden. Gemessen wird die Zeit, die eine definierte Ultraschallwelle durch das System bis zum Detektor benötigt. Bei voranschreitender Strukturausbildung im Zementleim ändert sich die Ausbreitungsgeschwindigkeit der eingekoppelten Ultraschallwelle. Dieser Prozess wird gegenüber der Zeit aufgezeichnet, wobei sich mit zunehmender Gefügeentwicklung die Geschwindigkeit der Schallausbreitung erhöht. Die intrinsische Absorption ist hauptsächlich für die Abschwächung der Schallwelle in der kontinuierlichen Phase verantwortlich. In den festen Teilchen einer Suspension ist diese vernachlässigbar gering. In Flüssigkeiten kommt es jedoch beim Durchgang der Schallwelle zur Bildung komprimierter und expandierter Bereiche. Es entstehen Temperaturgradienten und es finden Druckrelaxationsprozesse statt, welche Energie kosten und die Geschwindigkeit der Schallwelle verringern.

4.4.4 Viskosität

Zur einfachen rheologischen Charakterisierung der modifizierten Zementleime und der Referenzprobe wurde die Entwicklung der Fließeigenschaften über den Zeitraum von 90 Minuten mit Hilfe eines Viskosimeters der Firma Brookfield betrachtet.

Für die Messung wurde zu festgelegten Zeitpunkten ein Teil der zuvor hergestellten Probe in den zylindrischen Probenbehälter gefüllt. Die Entnahme erfolgte nach 15 min, 30 min, 60 min und 90 min. Nach dem Eintauchen der Spindel in die Probe rotierte diese für 6 Minuten mit gleichbleibender Umdrehungsgeschwindigkeit $n = 60 \text{ min}^{-1}$. Gemessen wird der Scherwiderstand, den die Probe der Rotationsbewegung entgegensetzt. Unter Einbeziehung der Mantelfläche der Spindel erfolgt geräteintern die Berechnung der Viskosität der Zementsuspensionen.

4.5 Einfluss der Polymere auf den Hydratationsverlauf

In Vorbereitung auf die Untersuchungen zu den Wechselwirkungen zwischen polymeren Additiven und den mineralischen Bestandteilen des Zementes war es zunächst von Belang, wie sich die polymeren Additive auf den Ablauf der Hydratation des Zementes auswirken. Dass die Zugabe von organischen Systemen, sowohl in partikulärer als auch in gelöster Form die Zementhydratation erheblich beeinflusst, ist aufgrund zahlreicher Veröffentlichungen bekannt und wurde im Kapitel 3.4.1 bereits ausführlich behandelt. Die im Folgenden dargestellten Ergebnisse wurden für Systeme mit einem Wasser-Feststoff-Wert von 0,6 ermittelt. Der Polymergehalt der Modifikation betrug 15 % v. Z. für die partikulären Polymere und 1,5 % v. Z. für die löslichen.

4.5.1 Differentialkalorimetrie

Die Hydratation der nicht modifizierten Referenzprobe 0-Mi ist innerhalb der ersten 24 Stunden erwartungsgemäß durch die teilweise parallel, aber auch nacheinander ablaufenden Reaktionen der einzelnen Klinkerphasen charakterisiert (siehe dazu Kapitel 3.3.1). Der Vergleich der Nullprobe mit den kalorimetrisch erfassten Kurven der modifizierten Systeme ist in den folgenden Abbildungen 4-15 bis 4-18 dargestellt und wird im Anschluss, den ablaufenden Phasen entsprechend, ausgewertet.

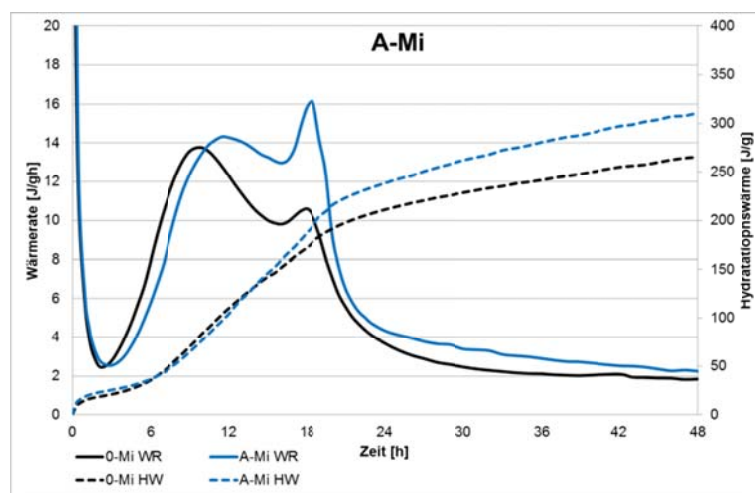


Abbildung 4-15: Wärmefreisetzung während der 48-stündigen Hydratation von A-Mi im Vergleich zur Referenzprobe 0-Mi, Wärmerate (WR) und Gesamthydratationswärme (HW)

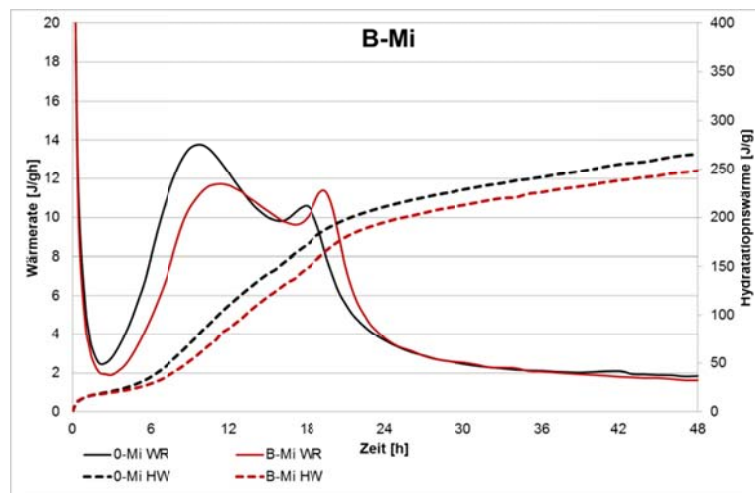


Abbildung 4-16: Wärmerate während der 48-stündigen Hydratation von B-Mi im Vergleich zur Referenzprobe 0-Mi, Wärmerate (WR) und Gesamthydrationswärme (HW)

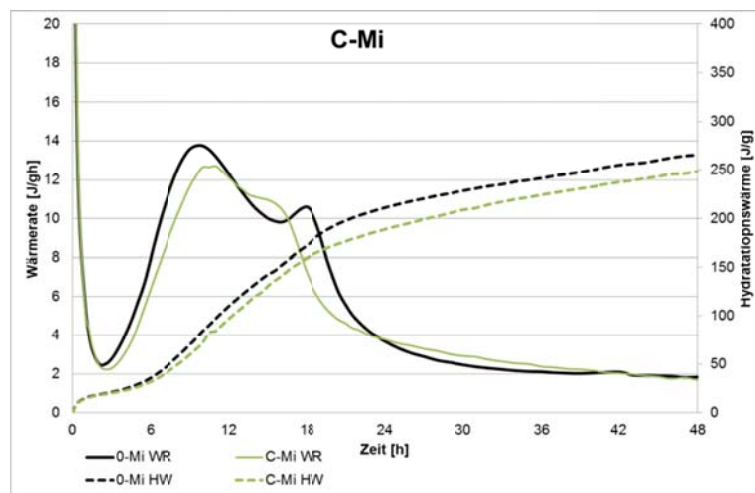


Abbildung 4-17: Wärmerate während der 48-stündigen Hydratation von C-Mi im Vergleich zur Referenzprobe 0-Mi, Wärmerate (WR) und Gesamthydrationswärme (HW)

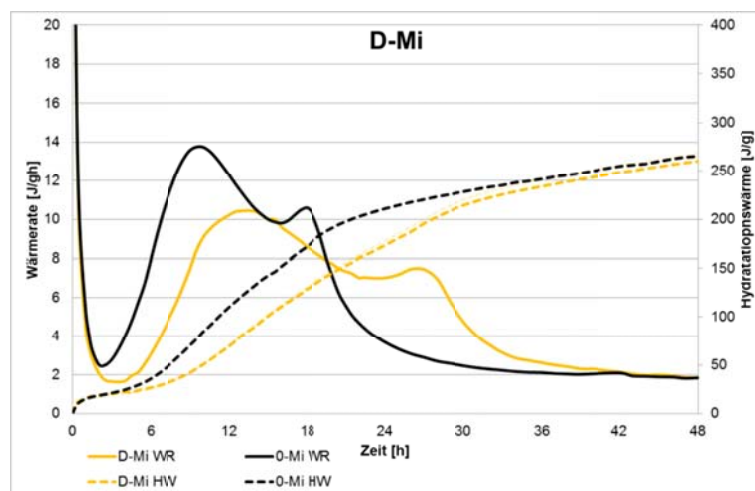


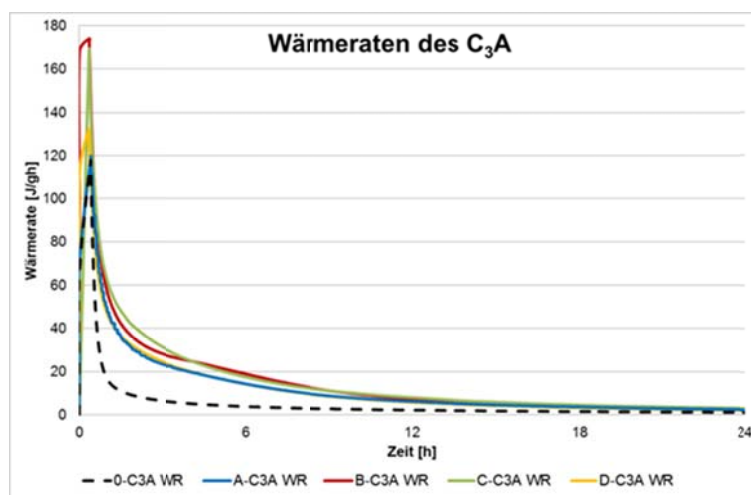
Abbildung 4-18: Wärmerate während der 48-stündigen Hydratation von D-Mi im Vergleich zur Referenzprobe 0-Mi, Wärmerate (WR) und Gesamthydrationswärme (HW)

Induktion

Die Modifizierung des Zementleimes mit den Dispersionen A-VAc/E und B-VAc/E bewirkte zunächst eine leicht erhöhte Wärmefreisetzung während der Induktionsphase (Abbildung 4-15 und Abbildung 4-16). Die freiwerdende Wärme der Systeme C-VCE und D-SA während der Induktion lag im Bereich der Nullprobe (Abbildung 4-17 und Abbildung 4-18). Da die ersten sechs Minuten der Hydratation durch die externe Präparation nicht erfasst wurden, sind diese Ergebnisse zwar nicht repräsentativ, gaben jedoch Anlass, die Wirkung auf die Hydratation der reinen Aluminatphase zu untersuchen. Die Ergebnisse sind in der Abbildung 4-19 dargestellt.

Die kalorimetrischen Untersuchungen des reinen C_3A legen nahe, dass dessen Reaktion durch die Zugabe der Dispersionen verstärkt stattfindet. Beim Lesen der Diagramme ist darauf zu achten, dass aufgrund der stärkeren Wärmeentwicklung die Skaleneinteilungen für die Wärmerate und für die Gesamthydrationswärme entsprechend angepasst wurden. Gleiches gilt für die Zeitachse der C_3A -Diagramme. Die Reaktion ist nach 24 Stunden weitestgehend abgeschlossen, daher wurde der zeitliche Verlauf der Kurve an dieser Stelle abgeschnitten.

a)



b)

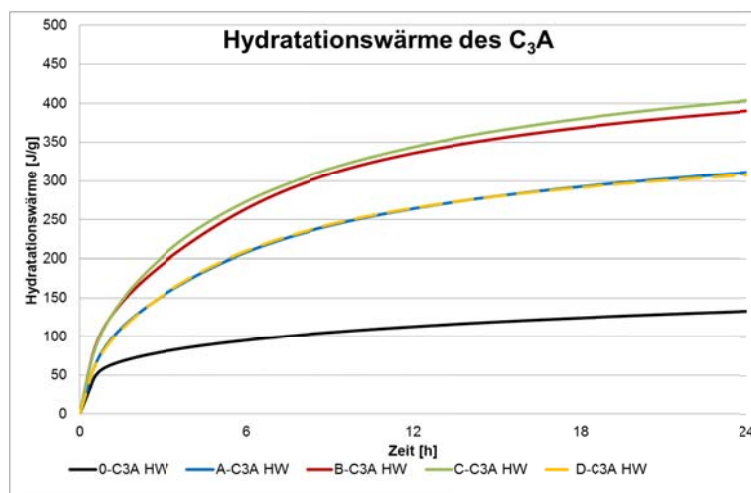


Abbildung 4-19: Einfluss der vier Modelldispersionen auf die freiwerdende Wärme bei der Hydratation des C_3A ; a) Wärmeraten (WR) b) Gesamthydrationswärme (HW)

Eine absolut homogene Verteilung des Wassers durch den in Kapitel 4.4.1 beschriebenen Mischprozess im Gerät war nicht zu gewährleisten, weshalb die Ergebnisse lediglich Tendenzen aufzeigen können. Es kann vermutet werden, dass die Reaktionen bei vollständiger Benetzung noch einmal verstärkt ablaufen. Externes Anmischen kam für die C₃A-Leime nicht in Frage, da bei der Hydratation der Aluminatphase die messtechnische Erfassung insbesondere der ersten Minuten von Bedeutung ist.

Die Zugabe der Dispersionen bewirkte eine deutlich erhöhte Wärmefreisetzung für die Leime B-Mi, C-Mi und D-Mi und verlängerte zudem die Hydratationsdauer aller Leime um mehrere Stunden. Nach 24 Stunden entspricht die freiwerdende Wärme der modifizierten Systeme weitestgehend den Raten der Nullkurve. Für alle Modifikationen wurde zudem eine deutlich erhöhte insgesamt freigesetzte Wärme beobachtet. Die Experimente erfolgten ohne die Gegenwart eines Abbindereglers, so dass eine verstärkte Reaktion des C₃A aufgrund einer verminderten Wirksamkeit des Abbindereglers auszuschließen ist. Der Unterschied zur Nullkurve wird in den ersten 12 Stunden am deutlichsten, anschließend konnte eine konstante Wärmeentwicklung aller Systeme in ähnlicher Größenordnung festgestellt werden.

Die Frage was die Verlängerung der Induktion bei gleichzeitig erhöhter Wärmeentwicklung bewirkt, lässt sich theoretisch nur mit einem vermehrten Inlösungsgehen der Klinkerphase und einem zeitlich veränderten Fällungsprozess erklären. Dieser Fragestellung wurde im Rahmen der vorliegenden Arbeit nicht explizit nachgegangen, sie ist jedoch Gegenstand der aktuellen Forschung. Ein wichtiger Faktor für eine Verlängerung der Hydratationsdauer könnte bspw. eine durch die hohen Temperaturen begünstigte Filmbildung der Polymere sein, die die Abgabe des in den metastabilen Phasen befindlichen Wassers behindert, so dass die Umwandlung in stabiles Katoit über einen deutlich längeren Zeitraum stattfindet.

Acceleration

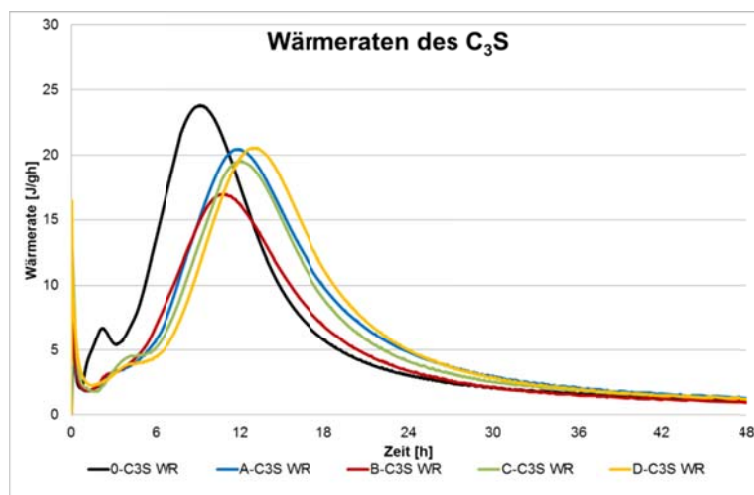
Die Beschleunigungsperiode setzt in allen modifizierten Systemen verzögert ein. Die Dispersion D-SA, welche den höchsten PVOH-Anteil aufweist, hat dabei den deutlichsten Verzögerungseffekt auf das Einsetzen der Acceleration (ca. +1,5 h), die anderen Dispersion verzögern deutlich weniger (ca. +45 Min). Auch wenn der Zusammenhang offenbar augenscheinlich ist, kann der direkte Vergleich über den Stabilisatorgehalt eigentlich nur für Systeme erfolgen, deren sonstige Eigenschaften identisch sind. Dies trifft jedoch ausschließlich auf die Dispersionen A-VAc/E und B-VAc/E zu. Die Dispersionen C-VCE und D-SA unterscheiden sich sowohl im Gehalt und teilweise in der Natur des stabilisierenden Additivs, als auch hinsichtlich der chemischen Zusammensetzung und der Partikelgrößenverteilung (Kapitel 4.2.2).

Der Vergleich zwischen den Leimen A-Mi und B-Mi deutet jedoch darauf hin, dass der Stabilisatorgehalt tatsächlich einen entscheidenden Einfluss auf die Zementhydratation hat. So setzt die Silicathydratation beim Einsatz der beiden VAc/E-Dispersionen zwar etwa zeitgleich ein und erreicht auch das Maximum zum selben Zeitpunkt (nach 11 h, ca. 1,5 h später als 0-Mi), doch ist der Wärmeumsatz in B-Mi in dieser Phase deutlich geringer.

Im zeitlichen Verlauf stellt sich die Dispersion D-SA als am stärksten hemmend dar, die insgesamt freiwerdende Wärme entspricht nach 48 h jedoch dem Wert der Nullprobe. Von allen untersuchten Polymerdispersionen zeigte die Dispersion C-VCE den geringsten Einfluss auf die Acceleration.

Ein Grund für das verzögerte Einsetzen der Acceleration könnte die Verlängerung der Induktionsphase sein, nach deren „Abschluss“ erst die Silicathydration starten kann. Um zu überprüfen, ob die Silicathydration auch verzögert wird, wenn zuvor ablaufende Prozesse keine Rolle spielen, wurde der Einfluss der Polymerdispersionen auf die Hydratation der zweiten Hauptklinkerphase, des C_3S bestimmt. Die in der Abbildung 4-20 dargestellten Ergebnisse dieser Untersuchungen zeigten, dass in Gegenwart der Polymere offenbar veränderte Lösungs- und Fällungsprozesse stattfinden. Die Hydratation wird deutlich verzögert und die Wärmefreisetzung vermindert. An dieser Stelle setzen die Interaktions-Untersuchungen (Kapitel 5) an, da eine veränderte Lösungs- und Fällungskinetik durch verschiedene Faktoren hervorgerufen werden kann, deren Analyse eine der zentralen Aufgaben der vorliegenden Arbeit ist. In diesem Zusammenhang ist insbesondere der Einfluss der partikulären und der löslichen Polymere auf die Konstitution der Porenlösung von gesteigertem Interesse (Kapitel 5.3.3).

a)



b)

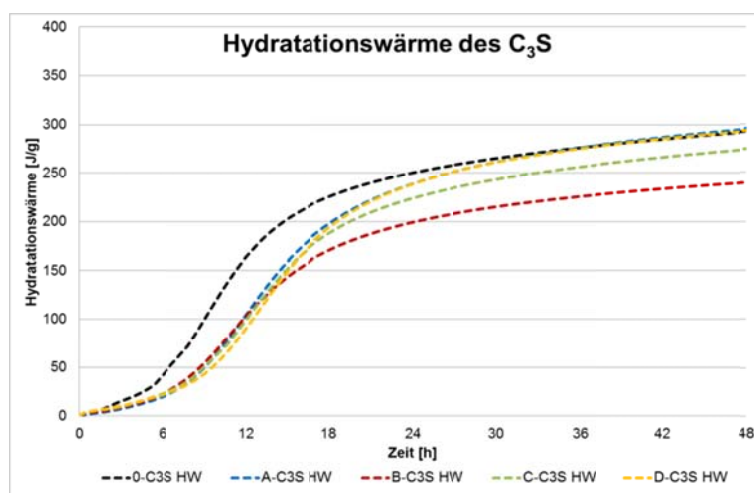


Abbildung 4-20: Einfluss der vier Modelldispersionen auf die freiwerdende Wärme bei der Hydratation des C_3S ; a) Wärmeraten (WR) b) Gesamthydratationswärme (HW)

Deceleration

Die Abklingphase der Zementhydratation ist in allen Systemen, auch in der Nullprobe durch das Auftreten eines Maximums gekennzeichnet, welches als „sulfate depletion peak“ bezeichnet wird und das dem erneuten Inlösungsgehen von C_3A und der Bildung von Ettringit zuzuordnen ist (Kapitel 3.3). Dieser Extremwert tritt in der Referenz 0-Mi nach 18 h auf. Durch die Modifizierung mit der Dispersion A-VAc/E wird das Auftreten des Peaks lediglich um 10 Minuten verzögert (Abbildung 4-15). Auffällig ist jedoch die deutlich vermehrt freigesetzte Wärme. Auch für das System B-Mi wurde eine geringfügig höhere Wärmerate für das Maximum bestimmt, diese Dispersion verzögerte das Auftreten um etwa 1 h (Abbildung 4-16). Beim Einsatz der Dispersion C-VCE tritt der Peak früher als bei der Referenzprobe, nach ca. 15 h auf, allerdings nur als Schulter, was auf einen geringeren Umsatz von C_3A und Sulfat zu Ettringit schließen lässt (Abbildung 4-17). In Gegenwart der Dispersion D-SA treten alle Prozesse stark verzögert ein, so findet auch die Messung des Maximums der Deceleration erst nach 26,5 h statt (Abbildung 4-18). Hierbei handelt es sich jedoch um einen deutlich breiteren Peak als er für die anderen Systeme bestimmt wurde.

Wie bereits die Untersuchungen von JANSEN et. al. in [67] zeigten, verursacht die Zugabe reiner PVOH-Lösungen ebenfalls die verstärkte Ausbildung des „sulfate depletion peaks“. Eigene Untersuchungen mit den verschiedenen Polyvinylalkoholen, die sich hinsichtlich des Verseifungsgrades oder des Molekulargewichtes unterscheiden, wurden mit einem w/z-Wert von 0,6 und einem p_{PVOH}/z -Wert von 0,015 durchgeführt. Die Darstellung der Ergebnisse erfolgt in Abbildungen 4-21 bis 4-23.

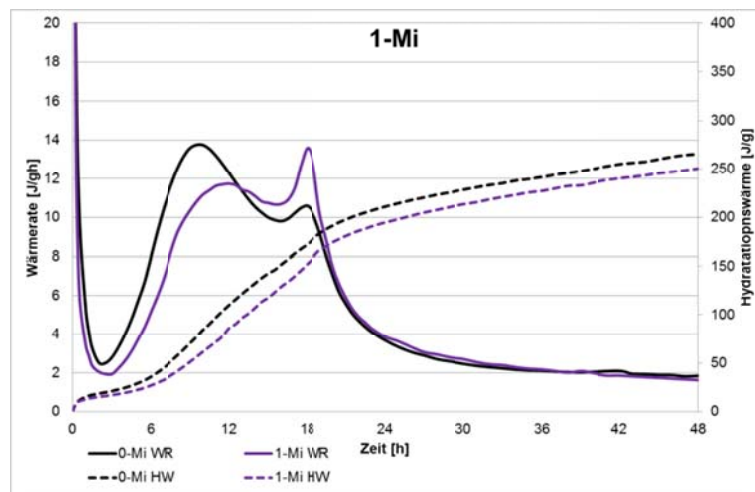


Abbildung 4-21: Einfluss des PVOH 1 auf die freiwerdende Wärme bei der Zementhydratation

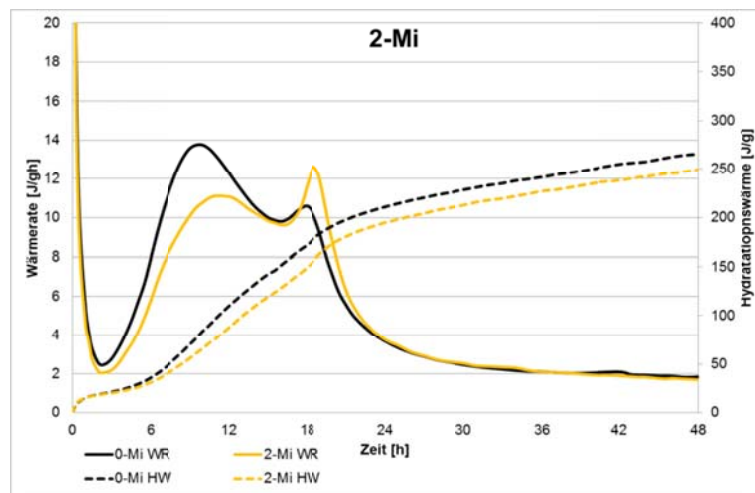


Abbildung 4-22: Einfluss des PVOH 2 auf die freiwerdende Wärme bei der Zementhydratation

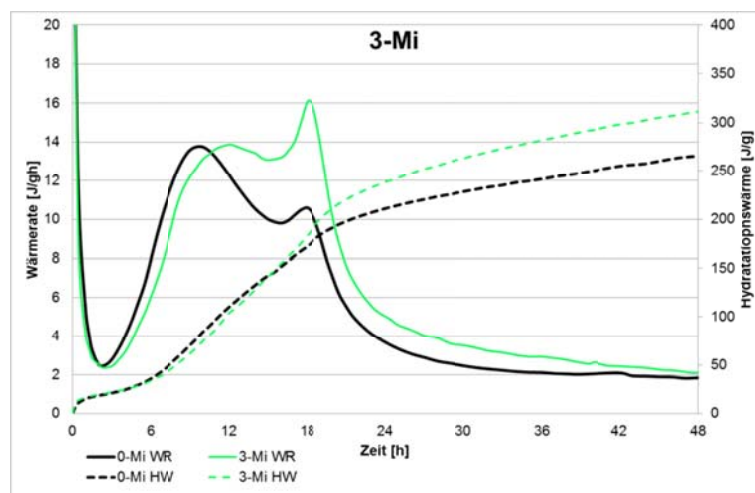


Abbildung 4-23: Einfluss des PVOH 3 auf die freiwerdende Wärme bei der Zementhydratation

Die Zugabe der verschiedenen Polyvinylalkohole bewirkte nahezu identische Änderungen im Kurvenverlauf wie es die Dispersionen A-VAc/E und B-VAc/E taten. Ihr Einfluss stellt sich in den DCA-Kurven hauptsächlich als Erhöhung der freigesetzten Wärme während der Deceleration dar, was auch der in der Literatur beschriebenen Wirkungsweise entspricht. Die gesteigerte Wärmefreisetzung während der Abklingphase beim Einsatz der Dispersionen ist folglich hauptsächlich dem Schutzkolloid und dessen Interaktion mit zementären Oberflächen und den Ionen der Porenlösung geschuldet, und zwar unabhängig vom Verseifungsgrad. Eine entscheidende Rolle scheint jedoch das Molekulargewicht zu spielen, da der PVOH 3 mit dem höchsten Molekulargewicht (80.000-90.000) den stärksten messbaren Effekt bewirkte. Dieser erste Hinweis auf die Bedeutung der Interaktion zwischen den im alkalischen Milieu funktionalisierten Gruppen der Schutzkolloide und den Ionen der Porenlösung wird im späteren Verlauf der Arbeit ausführlich diskutiert (Kapitel 5.3.3).

Gesamthydratationswärme

Grundsätzlich hat die Dispersion D-SA den stärksten Einfluss auf die Zementhydratation. Sie verzögert die Acceleration um 3,5 h, das Auftreten des Maximums während der Deceleration um 8,5 h und das Ende der Deceleration um 6,5 h. Zudem lagen die maximalen Wärmeraten

deutlich unterhalb aller anderen Systeme. Die Gesamthydratationswärme nach 48 h Stunden entspricht jedoch der der Nullprobe. Die Prozesse treten also deutlich zeitlich versetzt ein, aber der Gesamtumsatz bleibt vergleichbar. Die Gesamthydratationswärmen der einzelnen Systeme sind in der Tabelle 4-17 gegenübergestellt. Der Vergleich zeigt, dass die Hydratationswärmen trotz der zeitlich verschiedenen Abläufe sehr ähnlich und nahe dem Wert der Nullprobe sind. Einzig die Leime A-Mi und 3-Mi wiesen nach 48-stündiger Hydratation einen leicht erhöhten Umsatz auf, der einer vermehrten Bildung von Ettringit zuzuschreiben sein könnte.

Tabelle 4-17: Gesamthydratationswärme [J/g] nach 48 h

	System							
	0-Mi	A-Mi	B-Mi	C-Mi	D-Mi	1-Mi	2-Mi	3-Mi
Gesamtjdratationswärme [J/g]	266	311	248	249	260	250	249	311

4.5.2 Erstarrungszeiten

Das Erstarren eines nicht modifizierten Portlandzementes beginnt i. d. R. nach etwa 1 h bis 3 h, wenn sich erste C-S-H-Phasen bilden und über den Porenraum hinweg ein festes Gefüge aufbauen. Durch den erhöhten w/z-Wert von 0,6 wurde für den verwendeten Milkezzement ein deutlich später einsetzender Erstarrungsbeginn bestimmt, da die zu überbrückenden Zwischenräume bei steigendem Wassergehalt größer sind. Die mittels Vicat-Nadel-Tests ermittelten Erstarrungszeiten der Referenzprobe und der mit den Polymerdispersionen und Schutzkolloiden modifizierten Zementleime sind grafisch in der Abbildung 4-24 dargestellt.

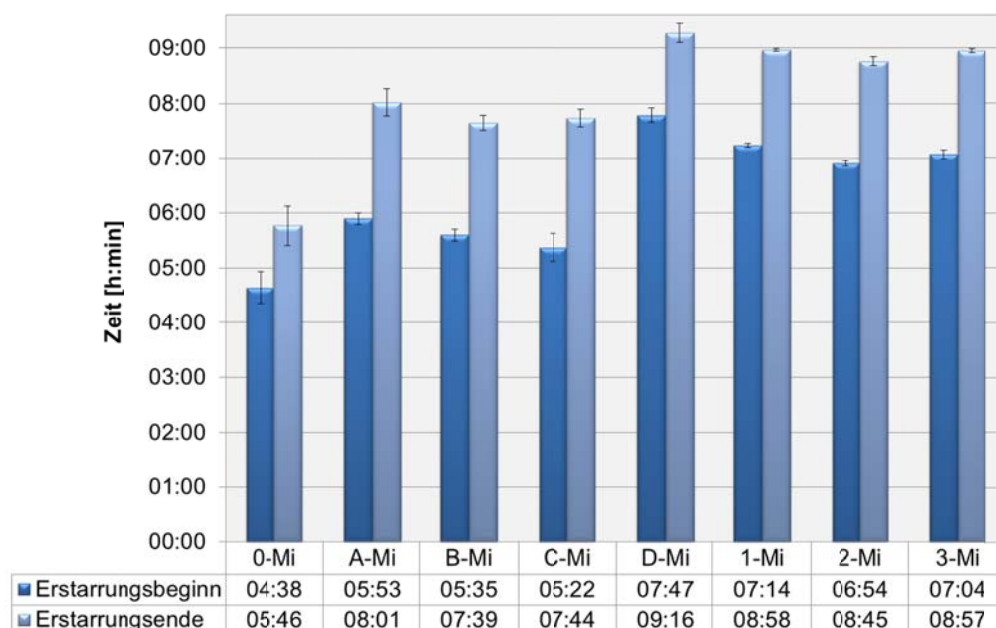


Abbildung 4-24: Erstarrungszeiten der Nullprobe und der mit Dispersionen und mit Polyvinylalkoholen modifizierten Zementleime

Die Untersuchungsergebnisse weisen auf eine wesentliche Beeinflussung des Erstarrungsverhalten durch die Dispersionen und die Polyvinylalkohole hin. Bei allen Modifikationen setzten sowohl der Erstarrungsbeginn, als auch das Erstarrungsende verzögert ein. Bei den partikulären Systemen verzögert die Dispersion D-SA das Erstarran am längsten. Hier tritt der Erstarrungsbeginn um 3:09 Stunden und das Erstarrungsende um 3:35 Stunden verzögert ein. Dass die Belegung der Oberflächen in diesem Zusammenhang eventuell eine untergeordnete Rolle spielt, zeigen die Ergebnisse, die für die PVOH-modifizierten Leime mit einem p_{PVOH}/z -Wert von 0,015 bestimmt wurden. In dieser geringen Zugabemenge sind gestörte Lösungsvorgänge aufgrund einer belegten Oberfläche weitestgehend auszuschließen.

Die Zuordnung der jeweiligen Hydratationswärme zum Erstarrungsbeginn und -ende der verschiedenen Systeme (Tabelle 4-18) deutet vielmehr darauf hin, das mehr Ionen in Lösung gehen müssen, bevor das Gefüge denselben Status wie ein nicht modifiziertes System erreicht. Deswegen ist auch die insgesamt freigewordene Wärme zu den Erstarrungszeiten deutlich höher. Eine Erklärung für diesen gemessenen Effekt wäre, dass ein Teil der Ionen temporär an das Schutzkolloid gebunden wird und nicht für die Bildung von Hydratphasen zur Verfügung steht. Dadurch würde sich das Lösungsgleichgewicht verschieben und mehr Ionen in Lösung gehen, was wiederum in einer erhöhten Wärmerate resultieren würde. Dem entgegen steht jedoch das Verhalten der Dispersion A-VAc/E, die trotz des geringsten Stabilisatorgehaltes das Erstarrungsende, wenn auch nur geringfügig, länger verzögert als es beispielsweise die Dispersion B-VAc/E tut. Da die Dispersion B-VAc/E jedoch bis auf den höheren Stabilisatorgehalt nahezu identische Eigenschaften aufweist, sollte sie der oben aufgestellten These folgend länger verzögern. Die Verzögerung durch die Dispersion A-VAc/E könnte daher evtl. doch mit einem hohen Adsorptionsgrad der Polymere begründet (siehe dazu Kapitel 5.3.4.2) sein, aufgrund dessen die Überbrückung des Porenraumes behindert wird. Die Überprüfung beider Thesen findet im Kapitel 5 statt. Der Porenraum als solches stellt ein weiteres wichtiges Kriterium bei der Beurteilung der Erstarrungszeiten dar, wie das folgende Kapitel verdeutlicht.

Tabelle 4-18: Zuordnung der Hydratationswärme zu den ermittelten Erstarrungszeiten der Zementleime

Probe	Erstarrungs- beginn [h:min]	Hydratationswär- me [J/g]	Erstarrungsende [h:min]	Hydratationswär- me [J/g]
0-Mi	4:38	27	5:46	34
A-Mi	5:53	36	8:12	55
B-Mi	5:35	27	7:39	39
C-Mi	5:22	28	7:44	46
D-Mi	7:47	34	9:16	44
1-Mi	7:14	35	8:58	51
2-Mi	6:54	38	8:45	54
3-Mi	7:04	42	8:57	62

4.5.3 Messung der Ultraschalllaufzeit

Eine weitere Möglichkeit zur Beschreibung der Verfestigung des Zementgefüges in der frühen Phase der Hydratation bietet die Messung der Ultraschalllaufzeit. Dabei erhöht sich mit zunehmender Gefügeausbildung die Geschwindigkeit, mit der die Ultraschallwelle die Probe passiert. Zur korrekten Einschätzung der Messungen sei der Vergleich der Porengehalte und -verteilungen in den erhärteten Systemen der Auswertung der Laufzeiten vorangestellt.

Das Gesamtporenvolumen und die Porengrößenverteilung wurden mit Hilfe der **Computertomographie (CT)** bestimmt. Dazu wurden die zylindrischen Zementsteinproben ($\varnothing = 5 \text{ cm}$, $h = 5 \text{ cm}$) direkt nach Messung der Ultraschalllaufzeit aus dem Messgerät entnommen und mit dem Computertomographen phoenix nanotom m der Firma GE untersucht.

Während der CT-Messung werden die von der Röntgenröhre emittierten Röntgenstrahlen durch Wechselwirkungen mit dem Material der Probe abgeschwächt. Das Schwächungsvermögen ist dabei abhängig von der Atomzahl, dem spezifischen Gewicht und der Geometrie der Probe. Bei einer Spannung von 130 kV und einer Stromstärke von 55 μA betrug die Scandauer der Proben jeweils etwa 1 Stunde und 45 Minuten. Nach der Messung erfolgte die softwaregestützte Rekonstruktion – die Umwandlung der detektierten Information in Bilddaten. Für die Auswertung der Bilddaten wurde mit dem Analyseprogramm VG Studio Max 3 von Volume Graphics ein definiertes, ebenfalls zylindrisches Analysevolumen (ROI – region of interest) aus dem Zentrum der Gesamtprobe extrahiert. Die Volumina aller ROIs lagen bei etwa 30.000 mm^3 . Basierend auf den Dichteunterschieden zwischen der Zementstein-(Polymer)-Matrix und der in den Poren befindlichen Luft erfolgte anschließend die Defektanalyse. Die Abgrenzung der mit Luft gefüllten Poren gegenüber der Matrix geschah dabei über die Festlegung eines Grauwertes (Schwellwertalgorithmus). Die Computertomographischen Untersuchungen der im Ultraschallmessgerät erhärteten Zementleime zeigten, dass sämtliche Modifikationen im Vergleich zur Referenz einen stark erhöhten Porengehalt aufwiesen. Die 2D-Schnitte, 3D-Volumendarstellungen und Porenhäufigkeitsverteilungen der Proben befinden sich in den Anhängen **A13** bis **A28**. An dieser Stelle wird auch aufgeführt, mit welcher Auflösung die Analysen durchgeführt wurden und wie sich die Häufigkeitsverteilungen der Proben im Einzelnen darstellten. Die Ergebnisse der Defektanalysen sind in Tabelle 4-19 aufgelistet.

Tabelle 4-19: Porenvolumen der Zementsteine, Nullprobe und Reinphasen

Probenbezeichnung	ROI-Defektvolumen bezogen auf das ausgewertete Gesamtvolumen der ROI [%]
0-Mi	0,05
A-Mi	9,35
B-Mi	10,29
C-Mi	9,93
D-Mi	10,94
1-Mi	11,08
2-Mi	14,98
3-Mi	7,53

ROI = Region of interest (analysiertes Volumen)

Mit Hilfe dieser Analysen wurde ein deutlich erhöhter Luftgehalt in allen modifizierten Leimen bestimmt. Zum Zeitpunkt der Messung der Ultraschalllaufzeit ist ein Teil der Poren mit Porenlösung gefüllt. Die als Defekte ausgewerteten Proben sind jedoch ausschließlich Luftporen. Demzufolge ist das Feststoff-Volumen, welches der Schallimpuls während der Messung passieren muss, in den modifizierten Proben geringer. Im direkten Vergleich zur Referenz wurden aus diesem Grund auch deutlich reduzierte Laufzeiten zu Beginn der Messungen bestimmt. Den in den Abbildungen 4-25 und 4-26 dargestellten Daten liegen jeweils zwei Messungen zu Grunde, wobei die Einzelkurven nahezu identisch waren.

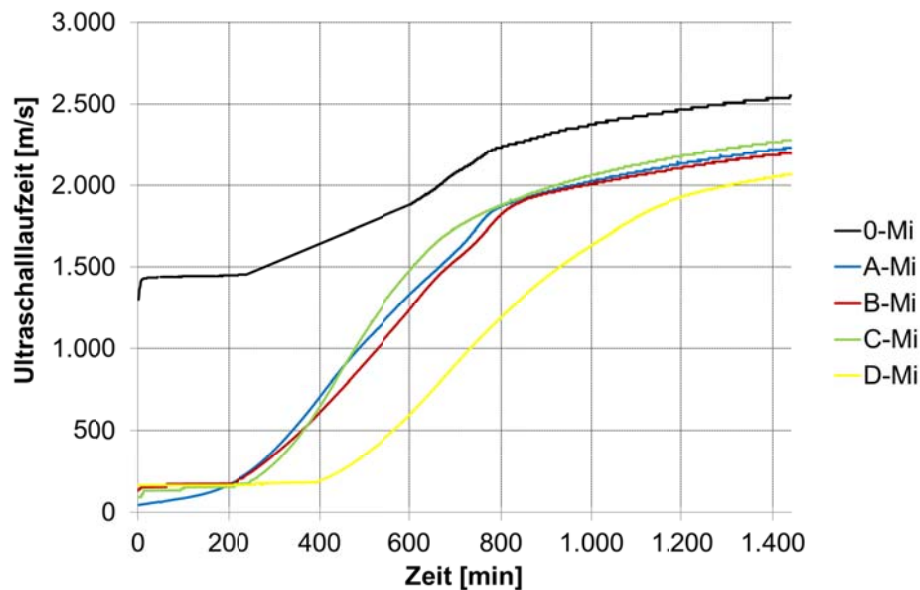


Abbildung 4-25: Ultraschalllaufzeit der Nullprobe und der mit Polymerdispersionen modifizierten Zementleime in m/s

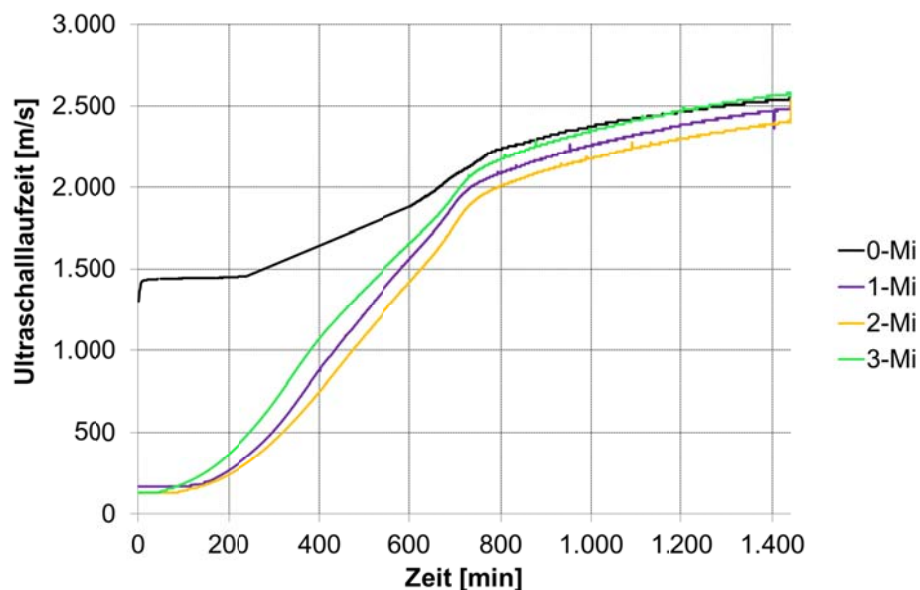


Abbildung 4-26: Ultraschalllaufzeit der Nullprobe und der mit den Polyvinylalkoholen modifizierten Zementleime in m/s

Die grafische Darstellung der Schallgeschwindigkeiten in Abhängigkeit von der Zeit verdeutlicht, dass die maximale Schallgeschwindigkeit der vier modifizierten Leime die Messwerte

der Nullprobe nicht erreichte, was ebenfalls auf den Einfluss des erhöhten Porenvolumens zurückzuführen ist. Auf das Austreiben der Luft durch das Vakuumieren der frisch angemachten Zementleime zugunsten der Methode wurde verzichtet, da diese Art der Präparation einen zu hohen Eingriff in das tatsächliche Gefüge bedeutet hätte. Die durch Polymere eingetragene Luft ist auch ein Bestandteil der Suspension, welcher mit den festen und flüssigen Komponenten interagiert. Welchen Einfluss das Aufbringen eines Vakuums auf die Messergebnisse hat, ist exemplarisch im Anhang **A29** für das System B-Mi dargestellt.

Wegen der genannten Gründe konnte die Auswertung der Kurven nicht hinsichtlich der absoluten Zahlen erfolgen, daher wurde zunächst das zeitliche Eintreten der Wendepunkte (gekennzeichnet in Abbildung 4-27) ausgewertet, die strukturelle Änderungen des Gefüges kennzeichnen. Um sich in der Namensgebung von den mittels Vicat-Nadel bestimmten Erstarrungszeiten abzugrenzen, wurden folgende Bezeichnungen für die Strukturänderungen festgelegt: Punkt 1 – Verfestigungsbeginn und Punkt 2 – Verfestigungsende.

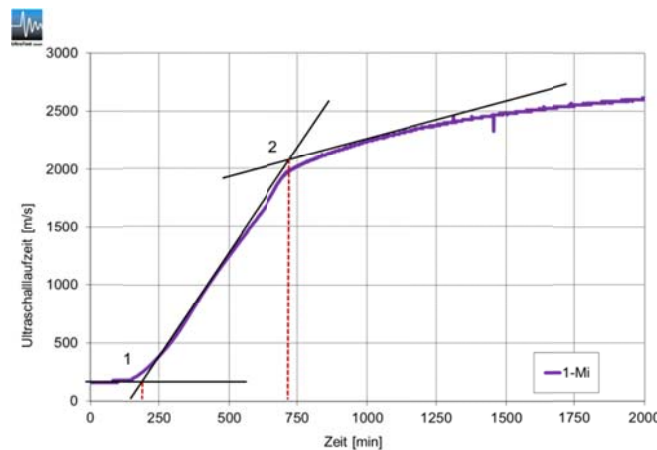


Abbildung 4-27: Kennzeichnung der Wendepunkte 1 und 2 in der Kurve der Ultraschalllaufzeit am Beispiel 1-Mi

Nach DAAKE und STEPHAN [100] lässt sich das Maximum der Beschleunigungskurve (1. Ableitung der Ultraschalllaufzeit) linear mit dem kalorimetrisch bestimmten Beginn der Acceleration und dem Zeitpunkt des Erstarrungsbeginns korrelieren. Die Untersuchungen der genannten Veröffentlichung erfolgten an Zementleimen, denen verschiedene Fließmittel entweder in Pulverform (direkt zum Zement) oder in gelöster Form (zu festgelegten Zeitpunkten nach dem Mischen) hinzugegeben wurde. Der Einfluss durch zusätzlich eingebrachte Luftporen ist in diesen Systemen weitestgehend vernachlässigbar.

Die Gegenüberstellung der ultraschallmesstechnisch bestimmten Verfestigungszeiten mit den mittels Vicat-Nadel-Tests ermittelten Erstarrungszeiten und dem Beginn der Acceleration (Tabelle 4-20) zeigt, dass derartige lineare Zusammenhänge für die in der vorliegenden Arbeit eingesetzten polymermodifizierten Systeme nicht gefunden werden konnten. Auch das Maximum der Beschleunigung ließ sich nicht mit den Erstarrungszeiten (Vicat) korrelieren. Das vordergründige Problem hierbei ist das bereits mehrfach erwähnte verringerte Feststoffvolumen im Gesamtvolumen, aufgrund des hohen Porengehaltes der Modifikationen im Vergleich zur Nullprobe. Der Versuch, die Laufzeit auf das Volumen zu beziehen, lieferte im Vergleich mit den Erstarrungszeiten ebenfalls widersprüchliche Ergebnisse, da das Porenvolumen natürlich auch Auswirkungen auf die mittels Vicat-Nadel bestimmten Zeiten hat. Den-

noch lassen sich interessante Zusammenhänge für die einzelnen Systeme aus der tabellari-
schen Auflistung erkennen, die nachfolgend erläutert werden.

Tabelle 4-20: Vergleich des Beginns der Acceleration, des Verfestigungsbeginns und des
Erstarrungsbeginns – inkl. Angabe des Porenvolumens

Probe	Beginn der Accel- eration [h:min]	Verfestigungsbeginn mittels Ultraschalllauf- zeit [h:min]	Erstarrungsbe- ginn nach Vicat [h:min]	Porenvolu- men [%]
0-Mi	2:23 (+ 0:05)	4:01 (+ 0:06)	4:38	0,05
A-Mi	3:10 (+ 0:05)	3:20 (+ 0:06)	5:53	9,35
B-Mi	3:12 (+ 0:05)	3:42 (+ 0:06)	5:35	10,29
C-Mi	3:01 (+ 0:05)	4:03 (+ 0:06)	5:22	9,93
D-Mi	4:05 (+ 0:05)	6:58 (+ 0:06)	7:47	10,94
1-Mi	3:03 (+ 0:05)	2:26 (+ 0:06)	7:14	11,08
2-Mi	2:50 (+ 0:05)	1:40 (+ 0:06)	6:54	14,98
3-Mi	2:58 (+ 0:05)	1:00 (+ 0:06)	7:04	7,53

Die Zeit, die zum Beginn der Acceleration (+ 0:05) und zum Verfestigungsbeginn (+ 0:06) addiert wird, gibt die Präparations-
dauer nach dem Mischen bis zum Start der jeweiligen Messung an.

Referenzprobe 0-Mi

Die Wärmeentwicklung durch den Beginn der ablaufenden chemischen Prozesse nach der Ruhephase fand erwartungsgemäß vor dem Erstarrungsbeginn statt, welcher einen physika-
lischen Zustand beschreibt, der dann eintritt, wenn genügend Hydratphasen entstanden sind,
um die Verbindung über die Porenräume hinweg zu ermöglichen. Die Messung der Ultra-
schalllaufzeit deutete ca. 1,5 h nach dem Beginn der Acceleration auf die beginnende Ver-
festigung des Gefüges hin. Diese Methode reagierte sehr viel sensibler auf strukturelle Ver-
änderungen als der Vicat-Nadeltest, mit dem erst nach einer weiteren halben Stunde der
Erstarrungsbeginn ermittelt wurde.

Dispersionsmodifizierte Proben A-Mi, B-Mi, C-Mi und D-Mi

Die Reihenfolge der mit den verschiedenen Methoden bestimmten Zeiten entspricht der für
die Referenzprobe erläuterten Abfolge: erst setzt der Beginn der Acceleration ein, dann wur-
de der Verfestigungsbeginn ermittelt und der Erstarrungsbeginn nach Vicat trat zuletzt ein.
Im Vergleich zur Nullprobe wurde die Acceleration durch die Gegenwart der Dispersionen
verzögert, wie bereits im Kapitel 4.5.1 erläutert. Auch das Erstarren beginnt verzögert, wobei
eine Diskussion der Ergebnisse im Vergleich zur Nullprobe aus den zuvor genannten Grün-
den wenig aussagekräftig ist. Aufgrund ähnlicher Gesamtporenvolumina konnten die polymere
Systeme untereinander durchaus verglichen werden. Es zeigte sich, dass eine Verfesti-
gung des Gefüges der Systeme A-Mi und B-Mi bereits kurz nach dem Einsetzen der
Acceleration ultraschallmesstechnisch erfasst wurde. Dass zu den bestimmten Zeitpunkten
bereits eine ausreichende Menge an Hydratphasen im Gefüge vorliegt, um diesen Effekt zu
bewirken, ist auf Grund der geringen Zeitdifferenz auszuschließen. Hierfür scheint vielmehr
die verbindende Wirkung der Polymere aufgrund von Adsorptionsprozessen ursächlich zu
sein. Ähnlich scheint es sich mit dem System C-Mi zu verhalten, allerdings liegt zwischen

dem Beginn der Acceleration und dem Verfestigungsbeginn eine längere Zeitspanne (ca. 1 h), so dass die Polymere evtl. erst zu etwas späteren Zeitpunkten adsorbieren. Die Dispersion D-SA bewirkt die deutlichste Verzögerung des Verfestigungsbeginns. Dies weist in Kombination mit der gehemmt ablaufenden Hydratationskinetik auf eine sehr geringe Adsorptionsneigung dieser Dispersion hin, die in später aufgeführten Untersuchungen auch bestätigt wurde (Kapitel 5.3.4.2).

PVOH-modifizierte Proben 1-Mi, 2-Mi und 3-Mi

Es zeigte sich, dass die drei Polyvinylalkohole den Erstarrungsbeginn etwa gleichermaßen verzögerten (ausführlich beschrieben in Kapitel 4.5.2). Interessant ist, dass die mittels Ultraschallmessungen ermittelten Zeiten für den Verfestigungsbeginn deutlich früher eintraten als der Beginn der Acceleration.

Die folgende cryo-SEM Aufnahme (entsprechend Kapitel 6) zeigt das System 1-Mi nach 3-stündiger Hydratation, also ein halbe Stunde nachdem die Verfestigung dieses Leimes einsetzte.

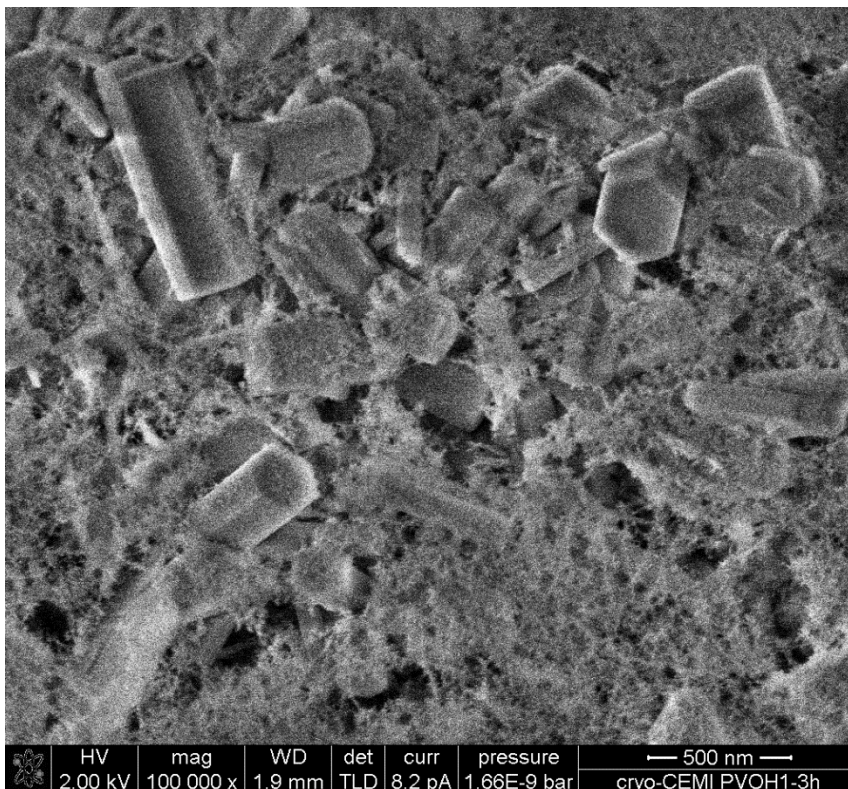


Abbildung 4-28: Aufnahme mittel Cryo-SEM – Probe 1-Mi, nach 3 h

Das Gefüge ist zu diesem Zeitpunkt durch kurzprismatische Ettringitkristalle ($l \approx 500 \text{ nm}$) geprägt, C-S-H-Phasen, die eine Verfestigung verursachen könnten sind nicht erkennbar. Auffällig sind die netzartigen Strukturen, die der Polyvinylalkohol während des Gefrierprozesses ausbildet. Aus der Verteilung dieser gefrorenen Rückstände lässt sich schließen, dass sich das Schutzkolloid im gelösten Zustand (vor der Präparation) überall im Porenraum des Leimes und an den Oberflächen des Zementes und der Hydratphasen befindet. Der bestimmte Verfestigungsbeginn, der noch vor der Ausbildung der festigkeitsbildenden Phasen liegt, kann folglich nur durch die Wirkung des Polyvinylalkohols als über-

brückendes Element begründet sein. Denkbar wäre auch, dass der Polyvinylalkohol mit der Porenlösung eine höherviskose, gelartige Flüssigphase bildet, was wiederum die Ultraschalleitfähigkeit der gesamten Suspension steigert.

4.5.4 Viskosität

Die im Folgenden dargestellten Viskositätsuntersuchungen beschreiben die Hydratation über einen Untersuchungszeitraum von 90 Minuten. Danach konnten die Messungen aufgrund der z. T. deutlich abnehmenden Fließfähigkeit nicht weitergeführt werden. Eine dispergierende oder scherende Wirkung stellte sich während einer solchen Messung aufgrund der glatten Oberfläche der konzentrischen Spindel nicht ein. Somit war auch nur der Widerstand, den die Systeme beim Starten der Messung der Rotationsbewegung entgegensetzten, als charakteristische Parameter auswertbar. Durch diesen ersten ermittelten Wert der Widerstandskurve wird die Fließgrenze beschrieben. Für den weiteren Verlauf der Kurve sind Umstrukturierungen im Gefüge verantwortlich, die sich durch die eingebrachte Bewegungsenergie einstellen oder sich aus dem Gleiten des Leims an der Mantelfläche ergeben. Der Vergleich der ermittelten Fließgrenzen ist in Tabelle 4-21 dargestellt. Die aufgenommenen Kurven über eine Messdauer von 5 Minuten befinden sich in Anhang **A30** bis **A37**.

Tabelle 4-21: Vergleich der Fließgrenzen [MPa]

Untersuchungszeitpunkt	0-Mi	A-Mi	B-Mi	C-Mi	D-Mi	1-Mi	2-Mi	3-Mi
15 min	1533	5133	1767	2667	1333	1500	1833	1883
30 min	1600	4900	1833	2933	2667	1767	2233	2300
60 min	1667	4267	2100	3633	5333	2283	2733	2783
90 min	1900	4667	2367	3533	5233	2333	3150	3000

Dispersionsmodifizierte Proben A-Mi, B-Mi, C-Mi und D-Mi

Der modifizierte Leim A-Mi wies nach 15-minütiger Hydratation die höchste Viskosität auf, was der „verklebenden“ Wirkung adsorbierter Polymere im Gefüge zugeschrieben werden kann. Die Dispersion A-VAc/E wies entsprechend den höchsten Adsorptionsgrad zu diesem Zeitpunkt auf (Kapitel 5.3.4.2). Festigkeitsbildende Hydratphasen wurden hingegen nicht bestimmt, weshalb deren Einfluss ausgeschlossen werden kann. Über den weiteren Beobachtungszeitraum von 90 Minuten änderte sich das Fließverhalten des Systems nicht mehr signifikant. Auch für die Systeme B-Mi und C-Mi erhöhte sich der Wert für die Fließgrenze im Untersuchungszeitraum nur geringfügig. Anders verhielt sich hingegen die mit Dispersion D-SA modifizierte Zementleimprobe, welche zunächst die niedrigste Viskosität der vier betrachteten Modifikationen aufweist. Über den weiteren Verlauf steigerten sich die Messwerte jedoch deutlich. Basierend auf den differentialkalorimetrischen Untersuchungen kann eine erhöhte Reaktivität des modifizierten Zementleimes ausgeschlossen werden, weshalb die Änderung des Fließverhaltens auf die verbindende Wirkung der Polymere im Gefüge zurückgeführt wird.

PVOH-modifizierte Proben 1-Mi, 2-Mi und 3-Mi

Trotz der sehr geringen Zugabemenge von 1,5 M.-% bezogen auf den Zement, führte der Einsatz der Polyvinylalkohole zu jedem der Messzeitpunkte zu einer Erhöhung der Viskosität im Vergleich zur Referenzprobe 0-Mi. Einzige Ausnahme davon bildete das System 1-Mi nach 15-minütiger Hydratationsdauer, welches zu diesem Zeitpunkt eine Viskosität in der Größenordnung der Referenz aufwies. Aus diesen Ergebnissen kann wiederum geschlossen werden, dass der Polyvinylalkohol eine überbrückende Funktion zwischen den zementären Bestandteilen übernimmt, was den bisherigen Ausführungen in diesem Kapitel entspricht.

4.5.5 Zusammenfassung zum Hydratationsverlauf

Im Vorfeld der Untersuchungen zum Adsorptionsverhalten der verschiedenen Polymere und Schutzkolloide im Zement wurde die Beeinflussung der Zementhydratation und des rheologischen Verhaltens durch die Zugabe der partikulären und der löslichen Polymere untersucht. Differentialkalorimetrisch wurden erwartungsgemäß deutliche Auswirkungen der Kunststoffkomponenten auf den zeitlichen Verlauf der Hydratation, die Höhe der Wärmeraten und die insgesamt freiwerdenden Wärme ermittelt.

Die Hydratation der nicht modifizierten Referenzprobe ist innerhalb der ersten 24 Stunden durch die teilweise parallel, aber auch nacheinander ablaufenden Reaktionen der einzelnen Klinkerphasen charakterisiert. Dieser charakteristische Verlauf wurde durch die Zugabe der Polymerdispersionen wie folgt beeinflusst:

Induktion

Die Wärme, die bei der Reaktion des reinen C_3A mit Wasser und ohne Abbinderegler frei wird, wurde im Vergleich zur Nullprobe durch alle vier Dispersionen insbesondere in den ersten zwölf Stunden der Hydratation deutlich erhöht und die Dauer der Induktionsperiode um mehrere Stunden verlängert. Der erhöhte Wärmeumsatz spricht für das vermehrte Inlösengehen von Ionen in Gegenwart der Polymerdispersionen. Zudem wird angenommen, dass die hohe Wärmeentwicklung die Filmbildung der Polymere aller Dispersionen begünstigt. Durch die entstehenden Filme werden offenbar Kristallisationsprozesse behindert und die Umwandlung der metastabilen Hydratphasen in stabiles Katoit dauert länger. Infolgedessen nimmt die Dauer der C_3A -Hydratation zu.

In den modifizierten Zementleimen zeigten sich diese Effekte kaum, bzw. wurde lediglich eine geringfügige Verlängerung der Induktionsperiode beobachtet. Das liegt hauptsächlich daran, dass der C_3A -Anteil im Zement bei nur etwa 8 % liegt. Außerdem läuft die Reaktion durch den enthaltenen Abbinderegler unter geringerer Wärmeabgabe ab, so dass eine Begünstigung der Filmbildung in dem Maße, wie sie mutmaßlich in reinen C_3A -Leimen auftritt, nicht stattfindet.

Acceleration

Der Beginn der Beschleunigungsperiode wurde durch alle zur Modifizierung verwendeten polymeren Systeme deutlich verzögert. Dieser Effekt liegt nicht maßgeblich in der geringfügigen Verlängerung der Induktionsphase begründet, sondern ist offenbar auf veränderte Lösungs- und Fällungsprozesse und auf eine verzögerte Keimbildung zurückzuführen, die die Ruhephase verlängern. Inwiefern die schutzkolloidstabilisier-

ten Polymere Einfluss auf die Entwicklung der Porenlösung nehmen und durch Adsorption potentielle Areale für die Keimbildung blockieren, ist die zentrale Fragestellung der vorliegenden Arbeit. Die hydrationskinetischen Untersuchungen deuteten bereits darauf hin, dass die Kombination aus chemischer und physikalischer Verzögerung, wie sie in [66] für geladene Polymerpartikel nachgewiesen wurde, auch für die Wirkung der nichtionischen Systeme ursächlich sein könnte. Da auch die Zugabe der Polyvinylalkohole den Start der Acceleration - wenn auch nur geringfügig - verzögerte, könnte die chemische Verzögerung auf die Interaktionen der Schutzkolloide mit den Ionen der Porenlösung zurückzuführen zu sein. Ein weiteres Indiz für derartige Wechselwirkungen ist die Abnahme des zweiten Wärmeflussmaximums bei Zunahme des PVOH-Gehaltes. So wurden für die Vinylacetat/Ethylen-Dispersionen, die sich ausschließlich im Stabilisatorgehalt unterscheiden, gänzlich unterschiedliche Wärmeraten bestimmt.

Deceleration

Im Vergleich zur nichtmodifizierten Referenz erhöhte sich der während der Deceleration auftretende „sulfat depletion peak“ sowohl durch die Zugabe der Polymerdispersionen A-VAc/E und B-VAc/E als auch durch die Gegenwart der Polyvinylalkohole deutlich. Von JANSEN et. al. [68; 101] konnte dieses erhöhte Maximum eindeutig einem veränderten Lösungsverhalten des C_3A in der Gegenwart von PVOH zugeordnet werden, woraus eine zeitlich verzögerte, dann aber verstärkt auftretende Ettringitbildung resultierte. Ähnliche Schlussfolgerungen traf auch JIN in [68], der die Detektion des deutlich erhöhten „sulfate depletion peak“ im PVOH-modifizierten Zement ebenfalls auf die starke Interaktionen zwischen dem Schutzkolloid und der Aluminatphase zurückführt.

Nach 48 Stunden

Grundsätzlich hat die Dispersion D-SA den stärksten Einfluss auf die Zementhydratation. Alle Prozesse traten deutlich zeitlich versetzt und mit geringen maximalen Wärmeraten ein, nach 48 Stunden wurde jedoch ein mit der Nullprobe vergleichbarer Umsatz gemessen. Ob der hohe PVOH-Gehalt (4,41 % bezogen auf den Polymergehalt der Dispersion), die Chemie der Polymere oder andere Faktoren für diese starke Einflussnahme ursächlich sind, wird u. a. im folgenden Kapitel 5 behandelt. Die Kurven der mit A-VAc/, B-VAc/E und C-VCE modifizierten Zementleime wiesen bereits nach 24 Stunden Hydrationsdauer nahezu identische Verläufe mit der Kurve der Referenz auf. Was den zeitlichen Verlauf und die Quantität der maximalen Wärmeraten angeht, nahm die z. T. anionische Tenside enthaltende Dispersion C-VCE den geringsten Einfluss auf die Zementhydratation.

Neben den chemisch ablaufenden Prozessen, die über die differentialkalorimetrischen Messungen erfasst wurden, kamen zur Charakterisierung des Hydrationsverlaufs auch die klassischen Methoden der Zementleimanalyse zum Einsatz. Diese basieren auf der Feststellung physikalischer Parameter, wie der Eindringtiefe der Vicat-Nadel und der Ultraschalllaufzeit, die ein Schallimpuls für einen definierten Weg durch eine Probe benötigt. Für beide Methoden zeigte sich eine deutliche Beeinflussung der Messergebnisse durch den erhöhten Luftporengehalt polymermodifizierter Leime (Gesamtporenvolumen der Referenz: 0,05 % und Gesamtporenvolumen der Modifikationen: 7,5 %). Diese mittels der Computertomographie bestimmten Werte

verdeutlichen, dass der Vergleich der modifizierten Systeme mit der Nullprobe hinsichtlich der physikalischen Parameter nicht aussagekräftig ist, da ein poröses Gefüge einen geringeren Widerstand gegen das Eindringen der Vikat-Nadel leistet und der Ultraschallimpuls ein deutlich geringeres Feststoffvolumen durchläuft. Untereinander sind die modifizierten Systeme jedoch aufgrund ähnlicher Gesamtporenvolumina durchaus vergleichbar.

Waren das Erstarren der Leime A-Mi, B-Mi und C-Mi lediglich durch geringfügig abweichende Zeiten charakterisiert, verschoben diese sich bei der Zugabe der Dispersion D-SA zu deutlich späteren Zeitpunkten, was den Tendenzen entspricht, die auch ultraschallmesstechnisch für die Verfestigung beobachtet wurden. Die Verzögerung der Erstarrungszeiten durch diese Dispersion, die den höchsten Anteil an Polyvinylalkohol besitzt, entspricht in etwa den Zeiten die für die Systeme bestimmt wurden, die mit den PVOH-Lösungen modifiziert wurden. Dass in solchen Systemen, deren PVOH-Gehalt bei 1,5 M.-% bezogen auf den Zement liegt, gehemmte Lösungsvorgänge durch die Belegung von Oberflächen für das verzögerte Erstarren ursächlich sind, ist weitestgehend auszuschließen. Die erhöhte insgesamt freiwerdende Wärme dieser Systeme zu den bestimmten Erstarrungszeitpunkten deutet eher darauf hin, dass mehr Ionen in Lösung gehen müssen, bevor der Leim erstarrt. Ob ein Teil der Ionen möglicherweise durch das Schutzkolloid gebunden wird, ist Gegenstand der Untersuchungen in Kapitel 5.

Dass nicht ausschließlich die Wechselwirkungen zwischen dem Schutzkolloid und den Ionen der Zementleimporenlösung für verzögerte Erstarrungszeiten ursächlich sind, wurde durch den Einfluss der Dispersion A-VAc/E deutlich. Die Wirkungsweise dieser Dispersion mit dem geringsten PVOH-Gehalt könnte auf eine erhöhte Affinität der Polymerpartikel zur Adsorption zurückzuführen sein (siehe dazu Kapitel 5.3.4.2). Dieser Interpretationsansatz liegt auch aufgrund der Ergebnisse der Viskositätsmessungen nahe, denen zufolge der Leim A-Mi die höchste Fließgrenze aufweist.

Die Untersuchungen zur Zementhydratation zeigten deutlich, dass verschiedene polymere Additive ganz unterschiedliche Wirkungen auf diesen Prozess haben. Während der Bearbeitung wurden auch andere Parameterkombinationen untersucht (z. B. Variation der w/z- oder p/z-Werte), die z. T. deutlich abweichende Ergebnisse lieferten, da sich beispielsweise die Konstitution der Porenlösung ändert, was wiederum das Adsorptionsverhalten von Polymerpartikeln sowie deren Filmbildungsverhalten beeinflusst.

Für die Untersuchungen dieser Prozesse, wie sie im sich anschließenden Kapitel dargestellt werden, wurden folglich dieselben Parameter wie für die zuvor dargestellten Analysen verwendet. Sie sind bewusst so gewählt, dass nahezu jede Methode auf die Systeme angewendet werden konnte.

5 INTERAKTIONEN VON POLYMERDISPERSIONEN UND SCHUTZKOLLOIDEN MIT ZEMENT, KLINKERPHASEN UND PHASEN DER ZUSATZSTOFFE

5.1 Einleitung

Neben der Entwicklung geeigneter Messverfahren zur Generierung reproduzierbarer Ergebnisse stehen in diesem Kapitel vor allem das qualitative Adsorptionsverhalten und die semi-quantitative Berechnung der adsorbierten Polymermenge im Vordergrund. Die Wechselwirkungen zwischen organischen und mineralischen Partikeln sind in hohem Maße von den gegebenen Randbedingungen in der Suspension abhängig. Die Kenntnis über die Wirkung dieser Einflüsse ist daher zwingend erforderlich, um die gewonnenen Ergebnisse korrekt zu interpretieren. Insbesondere im Hinblick auf den Einfluss von Schutzkolloiden auf die Ausbildung der Phasengrenze zwischen zementären Partikeln und der Zementleimporenlösung, lag der Fokus auf der Bestimmung des Zetapotentials mittels der Elektroakustik. Die theoretischen Grundlagen zu dieser Methode werden daher im folgenden Unterkapitel ausführlich behandelt.

5.2 Methoden und Probenpräparation

5.2.1 Elektroakustische Bestimmung des Zetapotentials

5.2.1.1 Messprinzip

Um die Oberflächeneigenschaften der mineralischen und organischen Ausgangsstoffe zu charakterisieren und in Titrationsexperimenten Rückschlüsse auf das Adsorptionsverhalten von Polymeren an den Oberflächen von Zement, Klinkerphasen und Zusatzstoffen ziehen zu können, wurden Zetapotentialmessungen mit dem Messgerät DT1200 der Firma Dispersion Technology® durchgeführt. Diese beruhen auf dem Messprinzip der Elektroakustik, bei dem die Partikel einer Suspension durch Einkopplung einer Ultraschallwelle in Schwingung versetzt werden. Durch diese Bewegung kommt es zum Abscheren der diffusen Ionenwolke eines jeden Partikels. Das dadurch entstehende Potential ergibt in der Summe aller Partikel einen messbaren Strom, den kollektiven Vibrationsstrom (CVI), der mit den Elektroden der Messsonde abgegriffen wird. Den Zusammenhang zwischen dem Vibrationsstrom in konzentrierten Systemen und dem Zetapotential beschreibt die SDEL-Theorie (Smoluchowski Dynamic Electroacoustic Limit) bzw. die „Advanced CVI-Theorie“, die im Messgerät DT1200 implementiert ist [9; 102].

Bei stark ionenhaltigen Systemen, wie Zementleimen, muss bei der Berechnung des Zetapotentials der ionische Vibrationsstrom (IVI) des fluiden Mediums durch sogenannte Hintergrundmessungen berücksichtigt werden.

5.2.1.2 Durchführung

Zur Bestimmung der Zetapotentiale der Polymerdispersionen wurden diese in ihrer jeweiligen Originalkonzentration (Tabelle 5-22) untersucht. Bevor die eigentliche Zetapotentialmessung durchgeführt wurde, musste zunächst der durch im Serum befindliche Substanzen (Monomere, Schutzkolloid-Makromoleküle, Ionen) erzeugte ionodale Vibrationsstrom als Hintergrund ermittelt und gespeichert werden. Um mit geringem Materialaufwand arbeiten zu können, lässt sich auf der Messsonde ein Aufsatz anbringen, in dem die zu untersuchende Suspension eingefüllt wird. Diese Art der Messanordnung ist jedoch nur für wässrige Lösungen und stabile kolloidale Systeme anwendbar. Wenn sich Partikel stark sedimentierender Suspensionen auf der Sonde absetzen, kann der eingegebene Feststoffgehalt nicht mehr abgebildet werden, was das Messergebnis verfälschend beeinflusst.



Abbildung 5-1: Zetapotentialsonde mit Aufsatz

Den zuvor beschriebenen theoretischen Grundlagen folgend, bedarf es zur Anwendung des elektroakustischen Messverfahrens einer gewissen Differenz zwischen der Reindichte des Mediums und des suspendierten Feststoffes. Wenn auch im geringen Maße, ist diese Differenz für die Polymerdispersionen gegeben. So beträgt die Dichte der Polymerpartikel $1,055 \text{ g/cm}^3$ und die des Wassers liegt bei $0,9982 \text{ g/cm}^3$ (20°C). In Elektrolytlösungen steigt mit zunehmendem Ionengehalt die Dichte des Wassers. Mittels Pyknometer ergab sich beispielsweise für die Porenlösung des Milke-Zementes nach 15-minütiger Hydratation eine Dichte von $1,0103 \text{ g/cm}^3$. Damit beträgt die Dichtedifferenz sogar nur $0,0447 \text{ g/cm}^3$. Für ein gutes Signal-Rausch-Verhältnis sollte die Dichtedifferenz mindestens $0,2 \text{ g/cm}^3$ betragen. In Rücksprache mit der Herstellerfirma des Gerätes lassen sich jedoch auch mit deutlich geringeren Dichtedifferenzen auswertbare Signale erzeugen, insbesondere dann, wenn viele Signalgeber in der Lösung vorhanden sind, also die Anzahl der Partikel hoch ist. Vor diesem Hintergrund wurden die Messwerte kritisch bewertet und daraus folgende Interpretationsansätze hinsichtlich ihrer Korrelierbarkeit mit den Ergebnissen anderer Methoden (z. B. der Bestimmung der Oberflächenladung, Porenlösungsanalytik, etc.) überprüft.

Tabelle 5-22: Feststoffgehalte der Dispersionen

Ausgangsstoffe	Feststoffgehalt [M.-%]
Dispersion A – VAc/E (PVOH 1 = 1,83 %)	58,2
Dispersion B – VAc/E (PVOH 1 = 3,25 %)	53,1
Dispersion C – VCE (PVOH 1 = 4,11 %)	49,5
Dispersion D – SA (PVOH 1 = 4,41 %)	48,0

Aufgrund des teilweise ausgeprägten Sedimentationsverhaltens der Ausgangsstoffe kam für die Untersuchungen der reinen und der modifizierten mineralischen Suspensionen die Messanordnung mit dem Aufsatz auf der Sonde nicht in Frage. Um während der Messung eine homogene Verteilung der Partikel im Flüssigmedium gewährleisten zu können, wurden etwa 180 ml der zu untersuchenden Suspension mit Hilfe einer Peristaltikpumpe ständig um-

gewälzt und flossen gleichmäßig über die in den Kreislauf integrierte Zetapotentialsonde (Abbildung 5-2).

Der Wasser/Feststoff-Wert der Suspensionen betrug 0,6, der Polymer/Feststoff-Wert wurde auf 0,15 und der Polyvinylalkohol/Feststoff-Wert auf 0,015 eingestellt. Die genauen Einwägen sind in Anhang **A1** angegeben. Sowohl die nicht hydratisierenden Suspensionen (Quarz- und Kalksteinmehl in Wasser) als auch die Zement-, C₃S- und CAH-Suspensionen waren über den Untersuchungszeitraum von ca. 30 Minuten fließfähig und somit messbar.

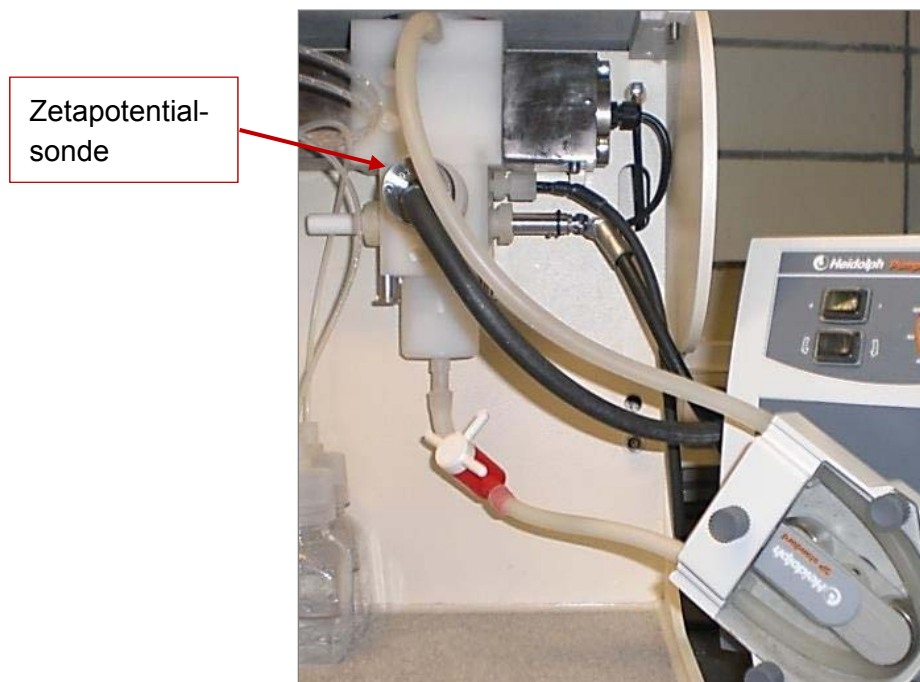


Abbildung 5-2: Messanordnung mit Peristaltikpumpe, die Sonde befindet sich im Durchfluss der Suspension

Um die Ausgangssituation, also die Verteilung der jeweiligen mineralischen, dispersen Phase im Dispergiermedium für alle Messungen konstant zu halten und somit eine gute Reproduzierbarkeit der Ergebnisse zu ermöglichen, fand die Herstellung der Suspensionen und deren Messung in einer zeitlich festen Abfolge statt:

1. Herstellung der Referenzsuspensionen (Zement, KSM, QM, C₃S und C-A-H)
 - a. Zugabe des pulverförmigen Materials zur Flüssigphase innerhalb von 15 sec,
 - b. Mischen des Leimes für 1 min bei Erhöhung der Drehgeschwindigkeit auf $n = 1000 \text{ min}^{-1}$,
2. Gewinnung der Flüssigphase und Filtration nach 15-minütiger Hydratation (Ablauf entsprechend der Erläuterung im Kap. 4.1.3),
3. Messung und Speicherung des ionodalen Hintergrundes sowie Eingabe aller relevanten Parameter innerhalb von 15 Minuten,

4. Einbringen des Leimes in die Messzelle des DT1200 und Einschalten der Peristaltikpumpe, welche die Suspension mit 65 min^{-1} für die Dauer des jeweiligen Experimentes umwälzte,
5. Start der Zetapotentialmessungen nach insgesamt 30-minütiger Präparationsdauer.

Die Anordnung der Messsonde im Durchfluss der zu untersuchenden Probe wurde auch für die Bestimmung der Hintergrundmessung für wässrige Quarz- und Kalksteinmehlsuspensionen gewählt, indem anstelle der Suspension 200 ml Wasser in den Kreislauf gegeben wurde. Die geringe Ionenstärke des Wassers hat zwar keinen nennenswerten Einfluss auf die im Anschluss erfolgende Berechnung des Zetapotentials, allerdings ermöglichte es dieser Arbeitsschritt mit geringem Aufwand zu überprüfen, ob das Gerät ordnungsgemäß kalibriert war. Wies der gemessene ionodale Vibrationsstrom (IVI) von Wasser einen dimensionslosen Wert von ungefähr 350 auf, war das der Fall.

Der ionodale Hintergrund von Zementsuspensionen und in Porenlösung suspendierten Quarz- oder Kalksteinmehlen wurde wiederum mit dem Aufsatz auf der Sonde ermittelt, damit geringe Probenmengen, welche durch einfache Zentrifugierung gewonnen werden konnten, bereits ausreichten. Im Vorfeld durchgeführte, vergleichende Versuchsreihen haben gezeigt, dass die Ergebnisse beider Methoden für die Hintergrundbestimmung vergleichbar sind.

Titrationsexperimente

Die Änderung des Zetapotentials eines mineralischen Ausgangsstoffes durch die Zugabe von Polymerdispersionen wurde in Titrationsexperimenten untersucht. Zu den mineralischen Ausgangssuspensionen wurden die Dispersionen bzw. die in Wasser gelösten Polyvinylalkohole titriert und nach jedem Titrationsschritt das Zetapotential bestimmt. Für die Dispersionen wurden 10 Titrationsschritte à 10 ml ausgeführt, was in Abhängigkeit von der Konzentration der jeweiligen Dispersion Polymer/Feststoff-Werten von 0,05 bis 0,64 entspricht. Die Titriermenge je Titrationsschritt Polyvinylalkohol betrug 1 ml.

Für die Polyvinylalkohol/Feststoff-Werte ergab sich, unter Berücksichtigung des begrenzten Messzellenvolumens des DT1200, ein Bereich zwischen 0,0025 und 0,025 $\text{g}_{\text{PVOH}}/\text{g}_{\text{Zement}}$.

Während der gesamten Messung wurden die Suspensionen mittels Peristaltikpumpe umgewälzt. Eine Anpassung des ionodalen Hintergrundes hinsichtlich des veränderten Vibrationsstromes war während eines solchen Experimentes nicht möglich. Auf diese Problematik wird in der Diskussion der Ergebnisse im Kapitel 5.3.1.2 näher eingegangen.

Vor jeder Messung wurde die Sonde mit kolloidal verteiltem Silica kalibriert (Name des Standards: Silica Ludox), der pH-Wert der jeweiligen Suspension bzw. der Flüssigphase bestimmt und in die Software eingegeben. Bei der Kalibrierung war zu beachten, dass jede von drei aufeinanderfolgenden Messungen maximal um $\pm 1 \text{ mV}$ von -38 mV abweichen darf.

5.2.2 Ladungsmenge und Strömungspotential

Eine weitere Möglichkeit zur Charakterisierung interpartikulärer Wechselwirkungen bietet die Messung des Strömungspotentials mit dem Partikel Charge Detector der Fa. Müttek. In Titrationsexperimenten wurde die Abhängigkeit des Strömungspotentials verdünnter Polymerdispersionen und PVOH-Lösungen von der Ionenkonzentration der titrierten Elektrolytlösung bestimmt. Bei den verwendeten Elektrolytlösungen handelte es sich um gesättigte Calciumhydroxid- und Natriumhydroxidlösungen sowie um eine synthetisch hergestellte Porenlösung, deren Ionenkonzentration in Kapitel 4.2 aufgeführt ist.

Zudem wurde die Abhängigkeit der Ladungsmenge der Polymerdispersionen und der Schutzkolloide von der Ionenstärke der Flüssigphase quantitativ bestimmt. Als Flüssigphase wurde echte Zementleimporenlösung in verschiedenen Konzentrationen verwendet. Die messtechnisch notwendige Verdünnung der Systeme wurde mit deionisiertem Wasser durchgeführt. Die aus den Dispersionen hergestellten Verdünnungen wiesen einen Polymergehalt von 0,3 M.-% auf, für die verdünnten Polyvinylalkohollösungen wurde ein PVOH-Gehalt von 0,1 M.-% eingestellt.

Die Funktionsweise des Geräts wurde im Kapitel 4.1.6 erläutert.

5.2.3 ICP-OES-Analyse der Zementleimporenlösung

Eine Beschreibung des Verfahrens der Atomemissionsspektrometrie zur Ermittlung der Ionenkonzentration in der Zementleimporenlösung erfolgte im Kapitel 4.1.3. Ergänzend zu der dort erläuterten Probenpräparation, wurde das in [68] durchgeführte Verfahren zur Gewinnung der Porenlösung nachgestellt, um beim Vergleich der Ergebnisse den Einfluss der Probenpräparation so gering wie möglich zu halten. Dieser Vergleich ist deshalb von gesteigertem Interesse, weil in dieser Veröffentlichung deutlich abweichende Ergebnisse zu den eigenen Werten ermittelt wurden und daraus resultierend grundsätzlich andere Schlussfolgerungen für die Wirkung von schutzkolloidstabilisierten VAc/E-Polymerdispersionen gezogen wurden. Die ausführliche Erläuterung des Sachverhaltes erfolgt in Kapitel 5.3.3.

Neben der Anpassung des Verfahrens wurden auch der w/z-Wert und der p/z-Wert entsprechend angepasst, wobei die Herstellung der Zementleime der eigenen Mischvorschrift folgte (siehe Kapitel 4.3). Die Durchführung des in [68] angewandten Vakuumverfahrens verläuft wie folgt (Originalwortlaut, übersetzt aus dem Englischen):

„Durch die Vakuumfiltration wurde die Zementleimporenlösung in verschiedenen Intervallen unter Verwendung eines qualitativen Filterpapiers gewonnen (Porengröße: 4 – 7 µm). Der pH-Wert des Extrakts wurde direkt im Anschluss bestimmt. Danach wurde die Flüssigkeit nochmals mit einem 22 µm PVDF Spritzenvorsatzfilter geklärt.“

5.2.4 Spektralphotometrie

Zur Quantifizierung der Adsorption der verschiedenen Polymere an den Oberflächen von Zement, reinen Klinkerphasen und ausgewählten Zusatzstoffen wurden Trübungsmessungen durchgeführt und auf diesem Weg die in der Porenlösung befindlichen Polymerpartikel detektiert. Zur Analyse wurde mit dem streulichtreduzierten Zweistrahlenspektralphotometer SPECORD® 250 der Firma Analytik Jena bei einer Wellenlänge von 546 nm im sichtbaren Bereich des Lichtspektrums gearbeitet. Es handelte sich hierbei um ein indirektes Bestim-

mungsverfahren des Adsorptionsgrades, so dass die Gewinnung der Flüssigphase mit der tatsächlich nicht adsorbierten Menge an Polymeren bzw. die Auswertung und Fehlerbetrachtung im Fokus der Methodenentwicklung stand.

Aufbauend auf einer Arbeitsvorschrift des F. A. Finger-Institutes für Baustoffkunde, nach welcher spektralphotometrische Adsorptionsuntersuchungen bisher durchgeführt wurden, fand die Entwicklung der im folgenden Kapitel beschriebenen Methode statt. Exemplarisch sind in Abbildung 5-3 Ergebnisse dargestellt, die mit dieser Methode gewonnen wurden.

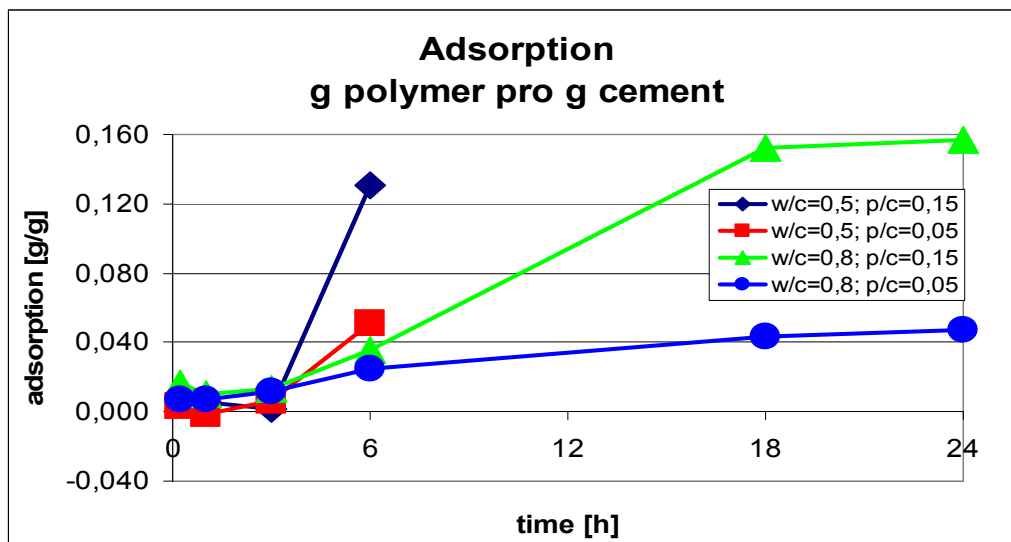


Abbildung 5-3: Zeitabhängige Adsorptionsuntersuchungen von DIMMIG-OSBURG nach bisheriger Arbeitsvorschrift [103]

5.2.4.1 Probenpräparation Spektralphotometrie

Die Herstellung der Leime aus dem jeweiligen modifizierten, mineralischen Ausgangsmaterial erfolgte wie in Kapitel 5.2.1 beschrieben. Anschließend wurde zu festgelegten Zeitpunkten 1 g des Leimes mit einer bestimmten Menge deionisiertem Wasser verdünnt. Dabei wurden die verschiedenen Verdünnungsstufen aus derselben Leimcharge hergestellt und im Anschluss für 3 min bei 2000 min^{-1} zentrifugiert. Durch die Zentrifugierung setzten sich die mineralischen Partikel (ohne und mit den adsorbierten Polymeren) aufgrund der größeren Dichte ab, während die noch frei beweglichen, nicht adsorbierten Polymerteilchen in der Schwebelage im Überstand verblieben.

Der Intensitätsverlust des Lichtes beim Durchgang durch den Überstand lässt sich mit der Polymerkonzentration in Relation setzen. Für einen begrenzten Konzentrationsbereich ergibt sich ein linearer Zusammenhang, der durch das LAMBERT-BEERSCHE Gesetz wie folgt beschrieben wird:

$$-\lg\left(\frac{I}{I_0}\right) = E = \varepsilon \cdot c \cdot d \quad \text{Gl. 14}$$

E	Extinktion [-]
ε	molarer Extinktionskoeffizient [$\text{l}/(\text{mol} \cdot \text{cm})$]
c	Konzentration [g/l]
d	Schichtdicke [cm]

5.2.4.2 Erstellung der Kalibrierkurven

Um die gemessene Trübung der entsprechenden Polymerkonzentration zuzuordnen zu können, wurden zunächst Kalibrierkurven für die vier Modelldispersionen erstellt, die den zu erwartenden Konzentrationsbereich abdeckten. Hierzu wurden aus einer homogenen Stammlösung der jeweiligen Dispersion weitere Verdünnungen hergestellt, 3 min bei $n = 2000 \text{ min}^{-1}$ zentrifugiert und deren Extinktion bestimmt. Die daraus berechneten Funktionen zur Beschreibung des Zusammenhangs von Polymerkonzentration und Trübung dienten als Basis für die Berechnung der Adsorptionsgrade. Die einzelnen Verdünnungen wurden nach dem Homogenisieren ebenfalls 3 min bei $n = 2000 \text{ min}^{-1}$ zentrifugiert. Dieser Arbeitsschritt berücksichtigt, dass sich bei späteren Messungen an verdünnten Leimen auch nicht adsorbierte Polymerpartikel größerer Dichte im Zentrifugat und nicht im Überstand befinden.

5.2.4.3 Berechnung des Adsorptionsgrades

Zur Berechnung des Adsorptionsgrades musste zunächst die Polymerkonzentration in ermittelt werden, die sich aus dem Polymergehalt des eingewogenen Leimes und der zur Verdünnung eingesetzten Menge deionisierten Wassers ergab. Unter Zuhilfenahme von Kalibrierkurven wurden den gemessenen Extinktionen die entsprechenden Polymerkonzentrationen zugeordnet. Ein Beispiel einer solchen Kalibrierkurve ist in Abbildung 5-4 für die Dispersion B-VAc/E dargestellt.

Der an den zementären Phasen adsorbierte Polymeranteil wurde dann als Differenz der maximal vorhandenen Polymerkonzentration im Leim und der zum jeweiligen Untersuchungszeitpunkt gemessenen Polymerkonzentration im Überstand ermittelt. Der Adsorptionsgrad ließ sich anschließend aus dem auf ein Gramm mineralisches Ausgangsmaterial bezogenen Polymeranteil berechnen.

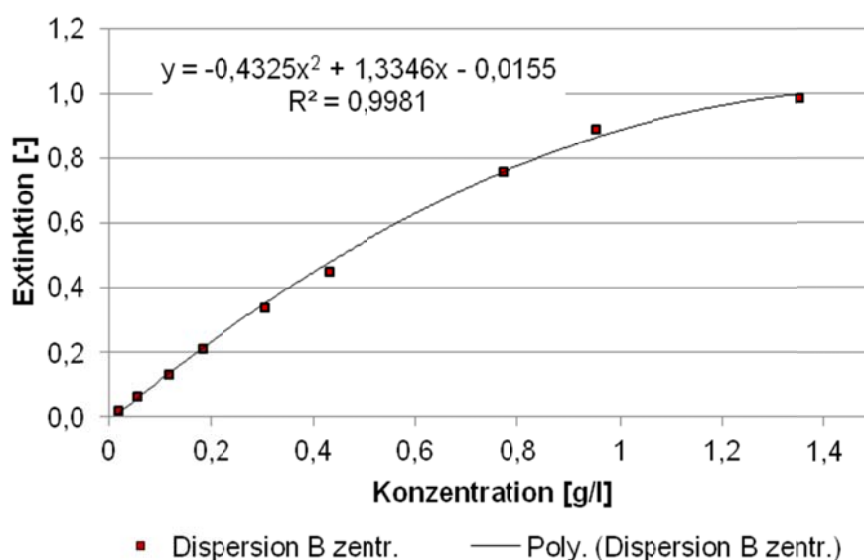


Abbildung 5-4: Kalibrierkurve der Dispersion B-VAc/E

In welcher Form die Polymere im Zentrifugat vorliegen, bleibt bei dieser Methode unberücksichtigt. Eine Unterscheidung zwischen der Adsorption, im Sinne einer reversiblen Agglomeration und der Koagulation durch das Einsetzen einer Filmbildung, ist nicht möglich. Zudem

ist es wahrscheinlich, dass frei in der Porenlösung befindliche, nicht adsorbierte Polymere im Zentrifugat eingeschlossen werden, so dass die Auswertung der Ergebnisse als semi-quantitativ zu betrachten ist. Das Arbeiten mit Verdünnungsreihen bietet jedoch eine gute Möglichkeit auch die Stärke der attraktiven Kräfte einzuschätzen.

5.3 Ergebnisse und Diskussion

5.3.1 Zetapotential

5.3.1.1 Zetapotentiale der Ausgangsstoffe

Polymerdispersionen

Um die Zetapotentiale der vier Polymerdispersionen zu bestimmen, wurden zunächst deren Seren zur Hintergrundbestimmung verwendet. Sowohl die Kalibrierung als auch die Hintergrundmessung und die eigentliche Messung des Zetapotentials wurden mit einem Aufsatz auf der Messsonde durchgeführt. Den in Abbildung 5-5 dargestellten Mittelwerten liegen je fünf Messwerte zugrunde.

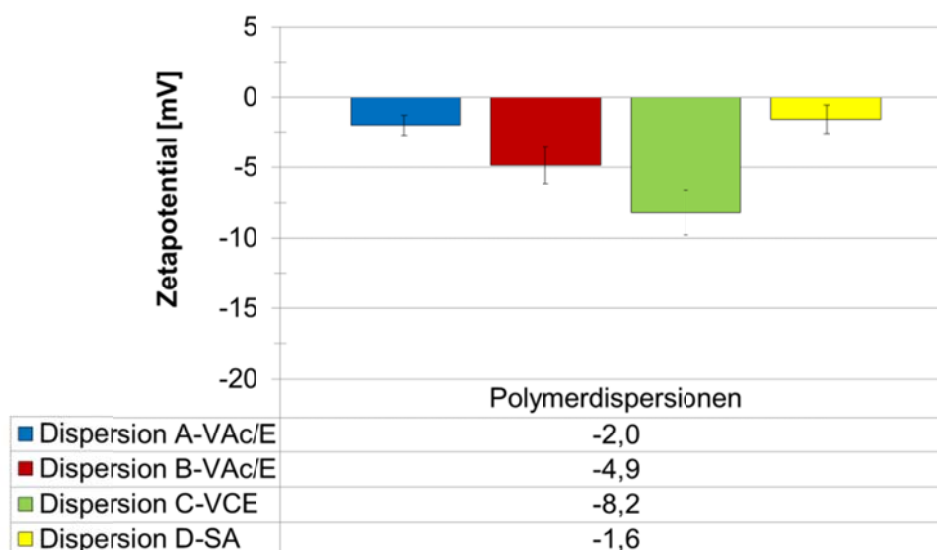


Abbildung 5-5: Zetapotentiale der Polymerdispersionen

Obwohl nichtionisch stabilisierte Polymere als oberflächenneutral gelten, wurden für die vier Modelldispersionen negative Zetapotentiale ermittelt. Bei der Polymerisation von Kunststoffdispersionen verankern sich die Makromoleküle des Polyvinylalkohols auf der sich bildenden Polymerpartikeloberfläche und bewirken somit die Stabilisierung des Systems während und nach der Polymerisation. Die funktionellen Gruppen der während des Polymerisationsprozesses aufgepfropften und kovalent gebundenen Schutzkolloidmoleküle bewirken maßgeblich das negative Potential. In der Konsequenz steigt mit zunehmendem Stabilisatorgehalt auch die Oberflächenladung der Polymerpartikel. Dem folgend stellt sich beim Vergleich der Dispersionen A-VAc/E (1,83 % PVOH) und B-VAc/E (3,25 % PVOH), die sich chemisch und

hinsichtlich der Partikelgrößenverteilung nicht unterscheiden, auch der Anstieg des Zetapotentials dar.

Die direkte Vergleichbarkeit ist nicht mehr gegeben, wenn die Art der Polymere und die Größe der Polymerpartikel variieren. Dies zeigt sich deutlich bei Betrachtung des Messergebnisses für die Dispersion D-SA. Trotz des höchsten PVOH-Gehalts (4,41 %) besitzt diese Dispersion das geringste gemessene Potential. Die Begründung für dieses Phänomen ist in der Partikelgrößenverteilung dieser Dispersion zu finden. Bei vergleichbarem Polymergehalt aller Dispersionen bedingt der größere mittlere Durchmesser der SA-Polymere, dass die spezifische Oberfläche, an der sich die Moleküle des Schutzkolloids befinden können, geringer ist. Die geringere Belegung der Oberfläche hat zur Folge, dass sich im Serum der Dispersion D-SA mehr PVOH-Moleküle befinden, als in den Seren der anderen Polymerdispersionen. Durch die Hintergrundmessung wird der Einfluss dieser Moleküle und der daran befindlichen funktionellen Gruppen auf den ionodalen Vibrationsstrom berücksichtigt. Der in Tabelle 5-23 aufgeführte Vergleich der Zetapotentiale der vier Polymerdispersionen, bei denen die Hintergrundmessung einmal mit Wasser und einmal mit dem Serum der Dispersionen durchgeführt wurde, macht den Einfluss der im Serum befindlichen PVOH-Moleküle deutlich. Die stark differierenden Ergebnisse für die Dispersion D-SA zeigen, dass der ionodale Hintergrund in diesem System den stärksten Einfluss hat und die Anzahl an Ladungsträger im Dispersionsmedium am größten ist.

Tabelle 5-23: Zetapotentiale der Polymerdispersionen - Vergleich von Serum und Wasser als Hintergrund

Dispersion	Hintergrund	Zetapotential [mV]	Standardabweichung [mV]
A-VAc/E	Serum	-2,0	0,08
	Wasser	-2,9	0,75
B-VAc/E	Serum	-6,0	1,12
	Wasser	-6,1	1,35
C-VCE	Serum	-5,3	0,41
	Wasser	-6,0	0,64
D-SA	Serum	-2,75	0,04
	Wasser	-0,6	0,47

Das geringe Zetapotential der Dispersion D-SA ist also die Folge der geringeren Oberflächenladung der SA-Polymere und der höheren PVOH-Konzentration im Dispersionsmedium. Die ermittelten Zetapotentiale zeigen eine gute Übereinstimmung mit den mittels PCD quantitativ bestimmten Oberflächenladungen (siehe Kapitel 4.2.2), außer dass der zuvor für die Dispersion D-SA beschriebene Effekt bei PCD-Messungen nicht auftritt, da der ionodale Hintergrund nicht berücksichtigt wird. Vielmehr werden bei dieser Methode die Partikelladungen und die Ladungen der gelösten Wirksubstanzen addiert.

Verdünnung der Polymerdispersionen

Das Verhältnis Wasser zu Polymer ist in polymermodifizierten Zementleimen zum Zeitpunkt des Mischens der Komponenten höher, als es in der Originalkonzentration der Dispersionen der Fall ist. Der Einfluss der Verdünnung ist in der Abbildung 5-6 dargestellt. Die Untersuchungen wurden mit Wasser und synthetischer Porenlösung als Flüssigphase durchgeführt. Der Feststoffgehalt betrug 20 M.-%.

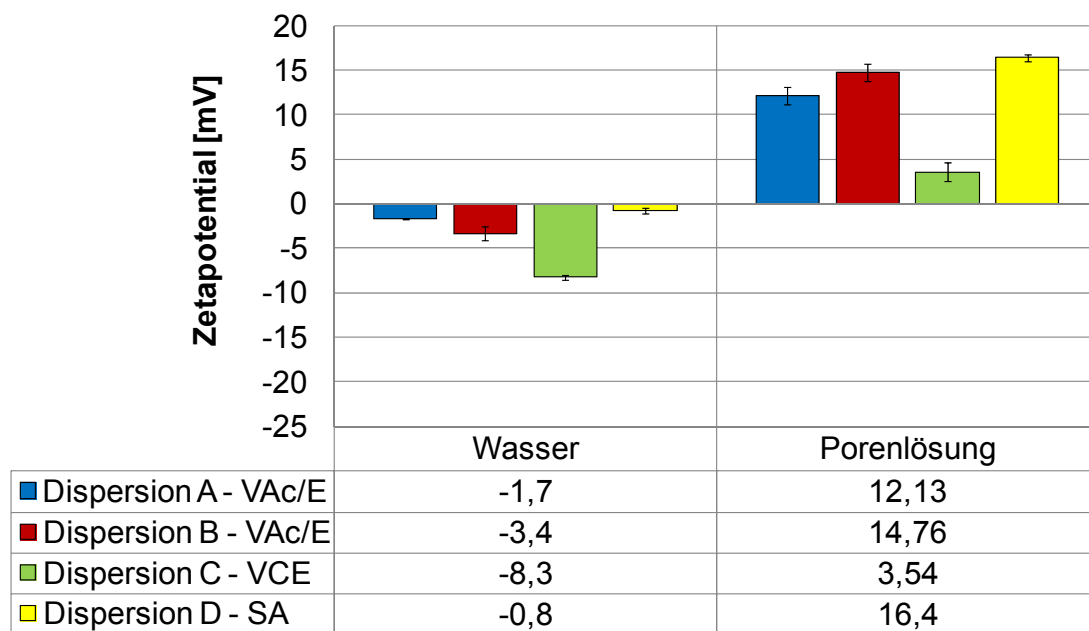


Abbildung 5-6: Zetapotentiale der Polymerdispersionen in Wasser und synthetischer Porenlösung, bei einem Feststoffgehalt von 20 M.-%

In Wasser dispergiert stellt sich für die Dispersionen hinsichtlich des Vorzeichens erwartungsgemäß keine Änderung ein. Betragsmäßig sind die Messwerte der Dispersionen A-VAc/E, B-VAc/E und D-SA niedriger, die Verhältnisse der Messwerte zueinander bleiben jedoch unverändert. Die Ausnahme bildet die Dispersion C-VCE, für die ein betragsmäßig höheres Potential von -8,3 mV gemessen wurde. Einen weitaus höheren Einfluss auf die Oberflächeneigenschaften der dispergierten Polymerpartikel hat die erhöhte Ionenkonzentration in der Zementleimporenlösung.

Die modellhafte Darstellung des Aufbaus der Doppelschicht um ein Polymerpartikel in Abhängigkeit von der Elektrolytlösung ist in Abbildung 5-7 abgebildet. Diese Modellvorstellung ist rein theoretischer Natur, da aus den Messwerten nicht hervorgeht, wie die Doppelschicht zwischen der Partikeloberfläche und der Scherebene tatsächlich aufgebaut ist. Sie bietet jedoch einen Erklärungsansatz für die Ladungsumkehr des Zetapotentials. Die funktionellen Gruppen der an der Polymeroberfläche befindlichen Schutzkolloidmoleküle bewirken maßgeblich das negative Potential im pH-neutralen Medium (Abbildung 5-7, links).

Der Ladungsausgleich findet entsprechend dem Schichtenmodell von BOCKRIS, DEVANATHAN und MÜLLER statt (Kapitel 3.1.2, S. 13). Die rote Kennzeichnung im Potentialverlauf kennzeichnet die Lage der Scherebene und das dort wirksame Potential, das Zetapotential. Betragsmäßig entspricht das Zetapotential der Oberflächenladung des Partikels, eine Ladungsumkehr findet nicht statt. In Zementleimporenlösung kommt es durch die Anlagerung von Kationen aus dem Dispersionsmedium zur Ladungsumkehr in unmittelbarer Nähe der Partikeloberfläche. Basierend auf den Erkenntnissen verschiedener Veröffentlichungen ist eine Anlagerung von Ca^{2+} -Ionen am wahrscheinlichsten.

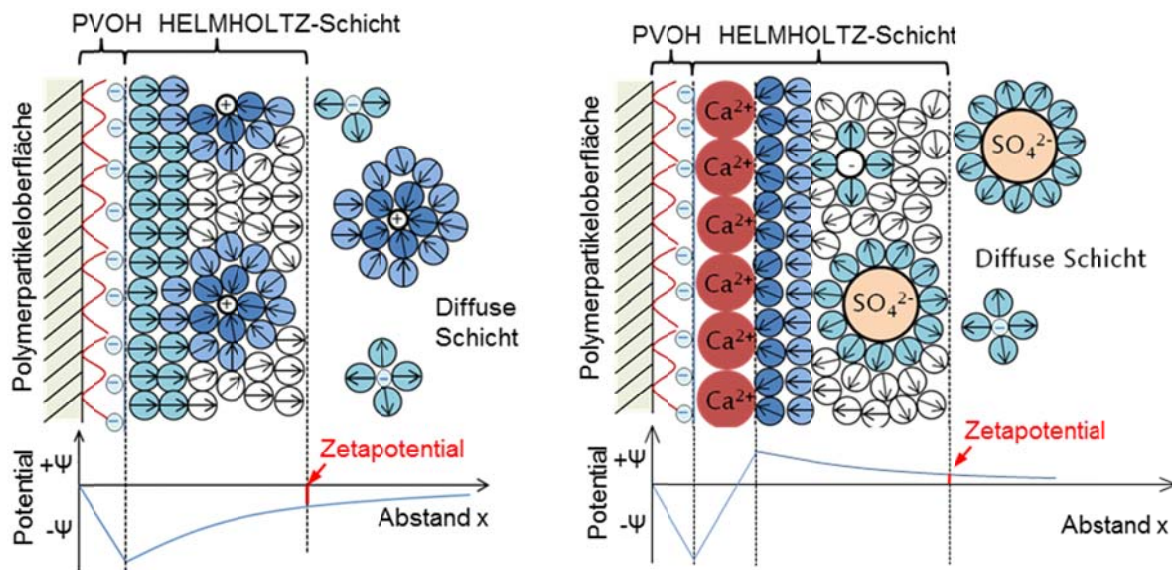


Abbildung 5-7: Darstellung der elektrochemischen Doppelschicht eines Polymerpartikels in deionisiertem Wasser (links) und in Zementleimporenlösung (rechts) [eigene Darstellung, aufbauend auf das Schichtenmodell von BOCKRIS, DEVANATHAN und MÜLLER (S. 15)]

Zement, Quarzmehl und Kalksteinmehl

Die Suspensionen der mineralischen Ausgangsstoffe wurden während der Messung mit einer Peristaltikpumpe umgewälzt, um der teilweise starken Sedimentation der Partikel entgegenzuwirken. Eine jeweils halbstündige Messung ließ Rückschlüsse auf die Stabilität und im Falle der hydratisierenden Materialien, auf den Einfluss des Hydratphasenwachstums zu.

Die schwarze Kurve der Abbildung 5-8 zeigt, dass die Zetapotentialien des Zementleimes im betrachteten Zeitraum weitestgehend stabil blieben. Das ständige Inlösungsgehen von hauptsächlich positiv geladenen Ionen und das Hydratphasenwachstum bewirken einen leichten Anstieg des Zetapotentials vom reinen Zementleim. Die Wiederholung der Messung zeigt, dass dieser Vorgang messtechnisch gut reproduzierbar zu erfassen war (Abbildung 5-9). Es wurden Messwerte zwischen 0,5 mV und 1 mV ermittelt.

Eine Änderung der Oberflächeneigenschaften wurde für das quasi-inerte Quarzmehl in Wasser ausgeschlossen, jedoch unterliegen dessen Messwerte aufgrund der hohen Sedimentationsneigung, trotz der Homogenisierung durch die Peristaltikpumpe, erheblichen Schwankungen, wie die Abbildung 5-8 (blaue, durchgezogene Kurve) zeigt. Sie bewegen sich ohne erkennbare Tendenz um einen Mittelwert von -14 mV, wobei sich die negative Ladung der Quarzpartikel in der Deprotonierung von Silanolgruppen begründet. Die deutlich niedrigeren Messwerte von in Porenlösung suspendiertem Quarzmehl (Abbildung 5-8 – blaue, gestrichelte Kurve) lassen darauf schließen, dass die Ladungskompensation, ähnlich wie beim Zementleim, über eine wesentlich kürzere Distanz geschieht, die diffuse Schicht um die Partikel also sehr viel dünner ist. Die Schwankungsbreiten, wie sie für Quarzmehl in Wasser bestimmt wurden und die durch das starke Sedimentationsstreben dieses Materials bedingt sind, treten bei der Messung in Porenlösung nicht auf. Die Konstanz der gemessenen Zetapotentialien über die Zeit lässt den Schluss zu, dass diese Suspension deutlich stabiler ist. Reaktionen, die eine Änderung der Oberflächenpotentiale über den zeitlichen Verlauf der Messung bewirken würden, traten erwartungsgemäß nicht ein.

Das Zetapotential der Kalksteinmehlsuspension (orangefarbene Kurven in Abbildung 5-8) wurde durch den Einsatz von Porenlösung als Dispergiermedium nur geringfügig beeinflusst. Das Potential verringerte sich betragsmäßig um ca. 2,4 mV und blieb über die Dauer von ca. 25 Minuten konstant.

Wie bereits 1961 von BERLIN und KHABAKOV [104] gezeigt wurde, ist das elektrokinetische Potential von Calciumcarbonaten abhängig von dessen Reinheit. So weist reines CaCO_3 suspendiert in deionisiertem Wasser ein positives Zetapotential auf, wohingegen organische und anorganische Verunreinigungen, wie beispielsweise Tonminerale, ein negatives Potential bewirken. Die chemische Analyse des für die eigenen Untersuchungen verwendeten Kalksteinmehles ergab neben einem CaO-Gehalt von 46 % und einem Glühverlust von 34 %, der maßgeblich auf die Zersetzung der Carbonate zurückzuführen ist, einen 20 %igen Gehalt an Nebenbestandteilen, was die Messung des negativen Zetapotentials erklärt. Zudem sind 11 % SiO_2 enthalten, so dass auch der hohe Anteil negativer Quarzoberflächen für das negative Zetapotential der Kalksteinmehlsuspension als mitursächlich anzusehen ist.

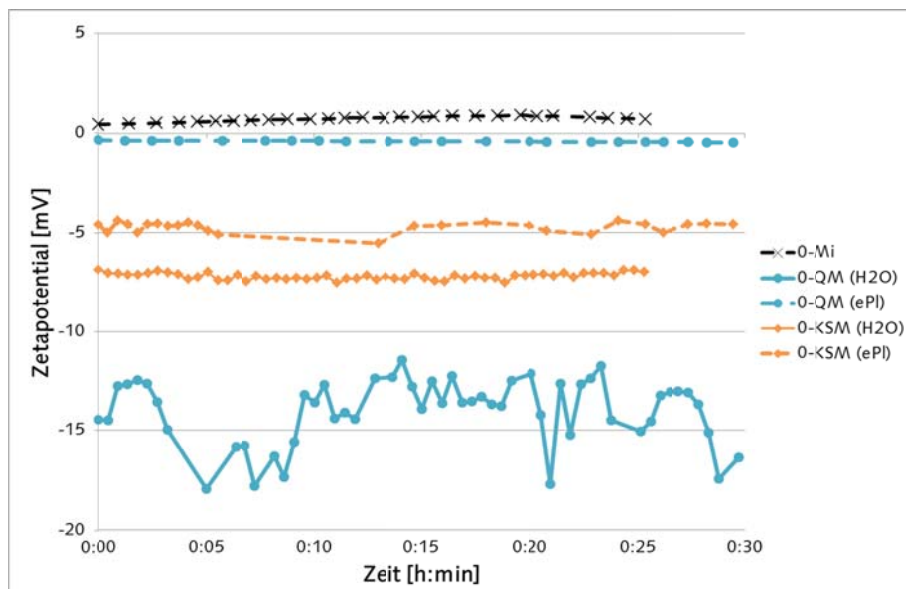


Abbildung 5-8: Überprüfung der Stabilität der Zetapotential-Messwerte von Quarzmehl (QM) und Kalksteinmehl (KSM), dispergiert in Wasser (H_2O) und echter Porenlösung (ePI) im Vergleich Zementleim zu 0-Mi, Homogenisierung mittels Peristaltikpumpe

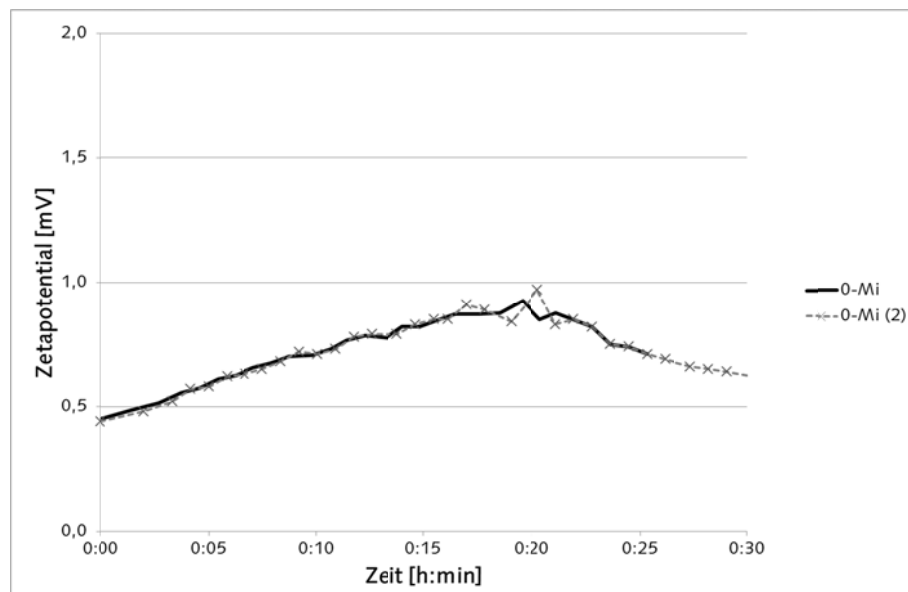


Abbildung 5-9: Verlauf des Zetapotentials der Referenz 0-Mi über eine Zeitspanne ca. 25 Minuten

Reinphasen

Die Messanordnung und der Ablauf der elektroakustischen Untersuchungen der Klinkerphasen C_3S und C_3A entsprechen hinsichtlich der Vorgehensweise weitestgehend den Untersuchungen von Zement-, Quarz- und Kalksteinmehlleimen.

Das Zetapotential des Calciumaluminates konnte jedoch aufgrund der hohen Hydrationswärmeentwicklung und nicht vorhandener Fließeigenschaften nicht am Ausgangsmaterial direkt bestimmt werden, weshalb die Oberflächeneigenschaften des Hydrates ermittelt wurden. Die Nullprobe hydratisierte nach der Herstellung 24 Stunden unter Verschluss. Den kalorimetrischen Untersuchungen zufolge ist nach dieser Zeitspanne der Hydrationsprozess weitestgehend abgeschlossen und im Gefüge liegen stabile Calciumaluminathydrate vor. Nach erneuter Suspendierung des hydratisierten Materials in ca. 100 g deionisiertem Wasser erfolgte die Aufgabe in die Messzelle des Gerätes. Während der Messung wurden die suspendierten Reinphasen mit der Peristaltikpumpe umgewälzt. Die Ergebnisse der Untersuchungen sind den Abbildungen 5-10 und 5-11 zu entnehmen.

Ähnlich dem reinen, in Wasser suspendierten Quarzmehl unterliegen die Messwerte des nicht modifizierten Calciumaluminathydrates Schwankungen, die wiederum dem Sedimentationsbestreben der Partikel zuzuschreiben sind. Durch das kontinuierliche Umwälzen mit der Peristaltikpumpe konnte diesem Bestreben jedoch entgegengewirkt werden. Zeitliche Veränderungen des Zetapotentials traten über den Untersuchungszeitraum nicht auf, das positive mittlere Potential von ca. 30 mV blieb konstant.

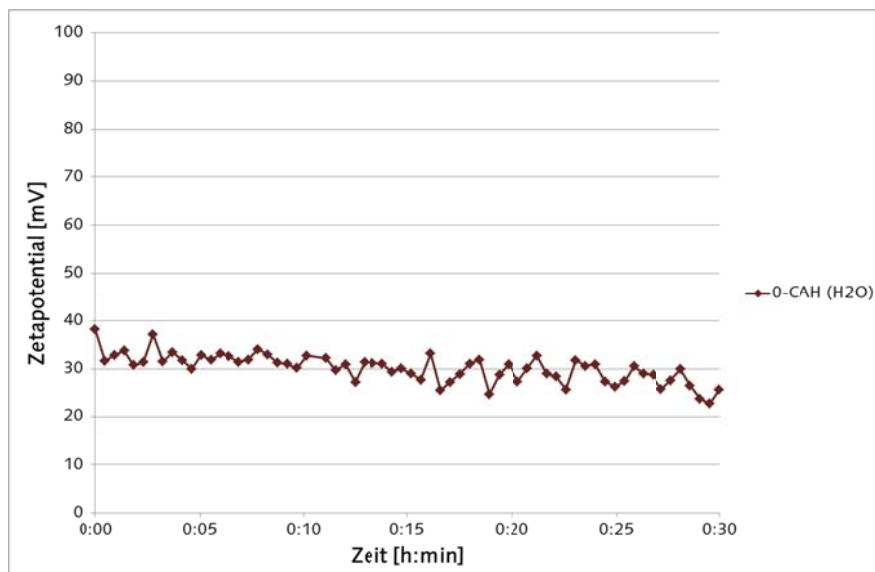


Abbildung 5-10: Überprüfung der Stabilität der Zetapotential-Messwerte der nicht modifizierten CAH-Suspension über eine Zeitspanne von ca. 30 Minuten, Homogenisierung mittels Peristaltikpumpe

Die Tricalciumsilicat-Suspension wies im Mittel ein hohes, positives Ausgangspotential von etwa 40 mV auf (Abbildung 5-11). Dieser Mittelwert ging jedoch mit deutlich schwankenden Messwerten einher. Eine Instabilität der Suspension kann als Grund für diese starken Unregelmäßigkeiten weitestgehend ausgeschlossen werden. Anders als bspw. bei der wässrigen Quarzmehlsuspension konnte keine Phasentrennung nach Beendigung des Mischvorganges beobachtet werden. Demnach müssen unstete oberflächliche Veränderungen des Ausgangsmaterials innerhalb der Suspension ursächlich für die Messwertschwankungen sein.

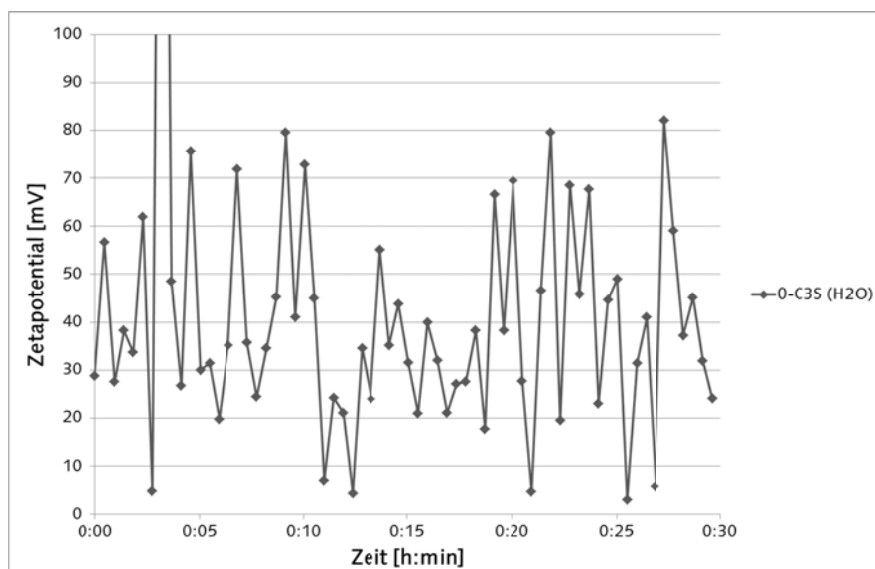


Abbildung 5-11: Überprüfung der Stabilität der Zetapotential-Messwerte der nicht modifizierten C₃S-Suspension über eine Zeitspanne ca. 30 Minuten, Homogenisierung mittels Peristaltikpumpe

Eine Übersicht zu den Mittelwerten der Suspensionen der mineralischen Ausgangsstoffe zeigt die Abbildung 5-12. Ob und wie sich deren Zetapotential über die Messdauer veränderten sei ebenfalls in Kürze zusammengefasst:

Die Zementpartikel im Leim besitzen ein geringfügig ansteigendes, positives Zetapotential. Aufgrund der Stabilität der Suspension und der guten Reproduzierbarkeit der Messwerte ist dieser Anstieg durchaus als Tendenz auswertbar. Als Ursache für den Anstieg des Zetapotentials vom Zement sind allgemein Lösungs- und Fällungsprozesse der Hydratation zu nennen, wobei eine Differenzierung der ablaufenden Prozesse nicht möglich ist. Die Partikel der Zusatzstoffe Kalkstein- und Quarzmehl erfahren in Wasser suspendiert keine messbare oberflächliche Änderung. Für den Quarzmehlleim wurden deutlich schwankende Messergebnisse ermittelt, die im starken Sedimentationsbestreben der Partikel begründet sind und keiner Tendenz folgten. Ein ähnliches Verhalten wurde für die Hydratphasen des Calciumaluminates festgestellt. Für die C_3S -Suspension wurden positive Zetapotentiale zwischen 1 mV und 80 mV bestimmt. Die erheblichen Abweichungen der Messwerte können auf Schwankungen der Partikelladungen bzw. der elektrischen Doppelschichten zurückgeführt werden.

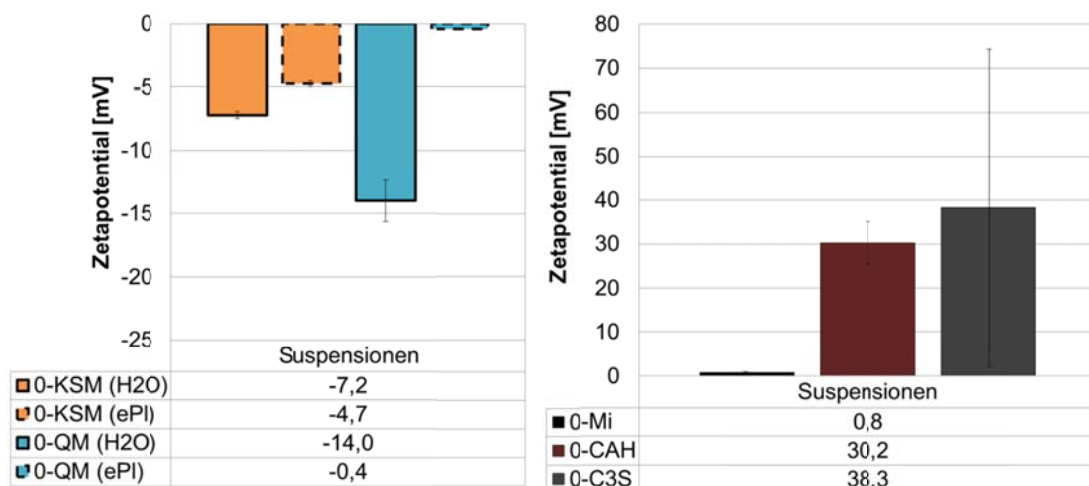


Abbildung 5-12: Zetapotentiale der mineralischen Zusatzstoffe, des Zementes und der Klinkerphasen

Basierend auf diesen Ergebnissen lassen sich die zu erwartenden Wechselwirkungen zwischen den organischen und mineralischen Komponenten wie folgt beschreiben.

Durch die Verankerung von Polyvinylalkohol an der Oberfläche der Polymerpartikel besitzen diese nativ ungeladenen Teilchen innerhalb der Polymerdispersion eine negative Oberflächenladung, so dass angenommen wird, dass elektrostatische Wechselwirkungen stattfinden werden.

Die entgegengesetzt gerichteten Ladungen von zementären und organischen Oberflächen lässt theoretisch eine hohe Affinität zwischen diesen Komponenten erwarten. Da sich jedoch in Porenlösung suspendiert durch die Adsorption von Kationen eine positive Ladung auf der Polymeroberfläche ausbildet, sollte die Affinität zu negativ geladenen mineralischen Oberflächen, wie dem Kalksteinmehl oder dem Quarzmehl, höher sein.

Anders verhält es sich mit in Wasser suspendiertem Quarzmehl. Es wird davon ausgegangen, dass die gleichartige Ladung der mineralischen und organischen Oberflächen zur repul-

siven Abstoßung führen, wobei zwischen der Dispersion C-VCE und dem in Wasser suspendierten Quarzmehl die größten repulsiven Kräfte erwartet werden.

Zur Klärung der tatsächlichen Wechselwirkungen und dem daraus ableitbaren Adsorptionsverhalten erfolgte die Zugabe der Polymerdispersionen zu den Suspensionen der anorganischen Ausgangsstoffe in den nachfolgend beschriebenen Titrationsexperimenten.

5.3.1.2 Titrationsexperimente

Um den Einfluss der polymeren Additive auf das Zetapotential der verschiedenen mineralischen Suspensionen zu bestimmen, wurden Titrationsexperimente durchgeführt. Dabei wurden zu den jeweiligen mineralischen Suspensionen schrittweise Polymerlösungen oder Polymerdispersionen titriert. Vor allem für den Zement und die Klinkerphasen ist die Kenntnis der möglichen Beeinflussung des Ausgangspotentials durch die Bildung von Hydratationsprodukten über die Dauer eines Titrationsexperimentes wichtig. Nur so ist eine Differenzierung von messbaren Effekten aus Adsorption oder Hydratation möglich. Welche Funktion die Schutzkolloide bei der Adsorption übernehmen, wurde in Titrationsexperimenten mit Polyvinylalkohollösungen analysiert. Die Kenntnis des Einflusses der Polyvinylalkohole auf den ionodalen Hintergrund ist für die Auswertung essentiell.

Einfluss der Schutzkolloide auf den Hintergrund

Anders als bei Polymerdispersionen kann für die Zugabe von Polyvinylalkohol eine Erhöhung des Zetapotentials durch einen Beitrag zum kolloidalen Vibrationsstrom ausgeschlossen werden, da den mineralischen Systemen keine Partikel, sondern gelöste Polymere hinzugefügt wurden. Eine Änderung des Ausgangspotentials ist folglich entweder auf die Beeinflussung des ionodalen Vibrationsstroms oder auf die Änderung der Oberflächeneigenschaften der Feststoffpartikel zurückzuführen. Durch den Ausschluss des Einflusses des PVOH auf den ionodalen Vibrationsstrom, kann eine mögliche Adsorption des PVOH auf den mineralischen Oberflächen messtechnisch erfasst werden.

Der ionodale Hintergrund konnte ausschließlich vor Beginn des Titrationsexperimentes ermittelt werden und während der Messung nicht mehr angepasst werden. Um zu prüfen, ob der Hintergrund sich durch die Zugabe der Additive ändert, wurde vor den Untersuchungen der komplexen Gesamtsysteme der Einfluss der Stabilisatoren separat erfasst. Um den direkten Einfluss des PVOH messtechnisch zu erfassen, wurden die Polyvinylalkohole, von denen der teilverseifte PVOH 1 als Schutzkolloid in den vier Modelldispersionen enthalten ist, zum Wasser bzw. zur Porenlösung titriert und die Änderung des Stromes gemessen. Es wurde ein Konzentrationsbereich gewählt, der dem praxisüblichen Bereich des PVOH/Wasser-Verhältnisses in polymermodifizierten Zementleimen entspricht.

Die Abbildung 5-13 zeigt, dass der ionodale Vibrationsstrom der Porenlösung, angegeben als „CVI Phase“, bei Zugabe von Polyvinylalkohol konstant blieb. Die Titration von Polyvinylalkohol zu deionisiertem Wasser bewirkte ebenfalls keine Beeinflussung des Hintergrundes. Für die im Folgenden dargestellten Titrationsexperimente wurde aus diesen Ergebnissen geschlossen, dass die Änderung des Zetapotentials von suspendierten Partikeln bei der Titration von Schutzkolloiden durch Adsorptionsprozesse bedingt sein muss und nicht durch Änderungen innerhalb der Flüssigphase.

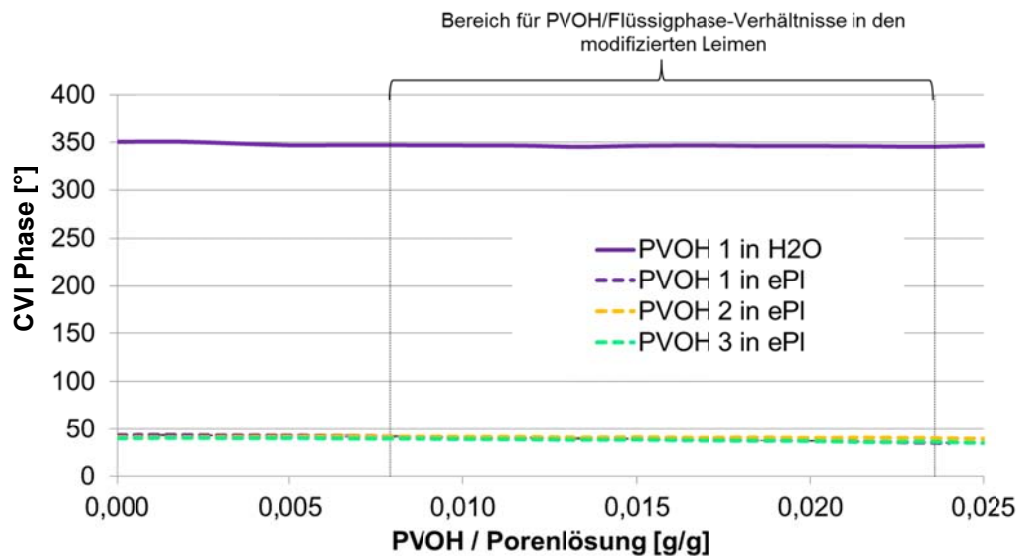


Abbildung 5-13: Einfluss des Polyvinylalkohols auf den ionodalen Vibrationsstrom – CVI Phase

Titration von Polyvinylalkohol zu Suspensionen der mineralischen Ausgangsstoffe

Entsprechend dem Versuchsablauf nicht modifizierter Ausgangsstoffe wurden die Suspensionen während der Durchführung der Titrationsexperimente mit einer Peristaltikpumpe umgewälzt. Mit Hilfe einer elektronischen Pipette wurden die Polyvinylalkohole zu den suspendierten mineralischen Ausgangsstoffen titriert. Bei jedem Titrationsschritt erfolgte nach zweiminütiger Homogenisierung der erneute Start einer Zetapotentialmessung. Als Dispersionsmedium wurden sowohl Wasser, als auch Porenlösung eingesetzt. Auf diese Weise ist der Vergleich zwischen der oberflächlichen Konstitution im tatsächlichen, stark ionenhaltigen System und der ursprünglichen, nativen Oberflächenladung möglich. Die Ergebnisse der Titrationsexperimente sind in den Abbildungen 5-14 bis 5-16 dargestellt.

Die elektroakustischen Messungen ergaben, dass die Zugabe der Polyvinylalkohole auf die mit Wasser hergestellte Kalksteinmehlsuspension (Abbildung 5-16) den größten Einfluss hatte und sich schon bei geringen Zugabemengen ein deutlicher Anstieg des Ausgangspotentials beobachten ließ. Für den Zement (Abbildung 5-14) konnte ein solcher Anstieg ebenfalls bestimmt werden, jedoch in weitaus geringerem Maße und erst bei höheren Zugabemengen.

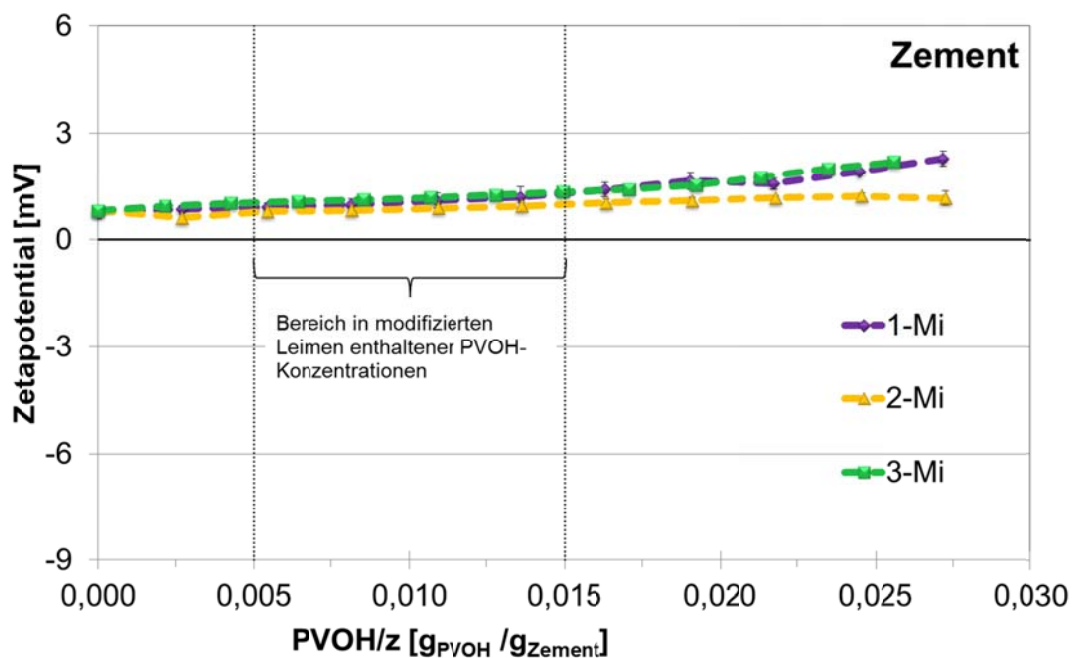


Abbildung 5-14: Titrationsexperimente zum Einfluss der Polyvinylalkohole auf das Zetapotential von Zement Abhängigkeit vom PVOH-Feststoff -Verhältnis

Da es sich beim Zetapotential des Zementes, um einen mehrfach gemessenen, sehr stabilen Messwert handelt, können auch geringe Abweichungen von diesem Ausgangswert im Sinne einer Interaktion zwischen Partikel und gelöstem Polymer gedeutet werden. Im für modifizierte Zemente interessanten Bereich, bei einem Polyvinylalkohol zu Zement-Verhältnis von 0,005 bis 0,015, deutet der Anstieg um das maximal 1,6fache, auf eine Änderung der Oberflächeneigenschaften des Zementes hin.

Interessant ist vor allem, in welche Richtung sich das Potential entwickelt. Bei einem positiven Ausgangswert des Zementes und der durch funktionelle Gruppen bedingten negativen Ladung der Polyvinylalkohol-Moleküle, wäre ein betragsmäßig leicht abfallendes Zetapotential die theoretische Konsequenz. Wiederum muss jedoch die Porenlösung als entscheidender Faktor in die Interpretation einbezogen werden. Basierend auf den Ergebnissen der Literaturrecherche (Kapitel 3.1.2, Quellen [4] und [9]) ist die erhöhte Ionenkonzentration in unmittelbarer Nähe der Zementpartikel verantwortlich für eine sehr dünne diffuse Schicht, die lediglich aufgrund eingebauter Wasserdipole nicht zusammenbricht. Die Kompensation einer derartig hohen Ladungsdichte mit niedrig konzentrierter PVOH-Lösung ließe sich durch die alleinige Wirkung elektrostatische Anziehungskräfte ohnehin nicht erklären.

Ein Ansatz den betragsmäßigen Anstieg des Potentials zu erklären, ist die Verschiebung der Scherebene durch den Einbau von Polyvinylalkohol-Molekülen und die damit einhergehende Verbreiterung der diffusen Schicht. Da das Zetapotential keine stationäre Größe ist, sondern immer davon abhängt, wo der partielle Abriss der nicht fest gebundenen Ionen geschieht, ist eine Veränderung des Potentials durch die Veränderung der Konstitution der diffusen Schicht sehr wahrscheinlich. In diesem Zusammenhang wäre es denkbar, dass sich durch die Bildung von Kationen-PVOH-Komplexen ein Teil der positiv geladenen Ionen gebunden wird und in direkter Reichweite der Zementpartikeloberfläche weitere Ionen in Lösung gehen können. Dadurch würde sich der Aufbau der diffusen Schicht ändern, wie die Modellvorstellung in Abbildung 5-15 zeigt. Dass insbesondere Ca^{2+} -Ionen zur Komplexbildung mit Polyme-

ren neigen, wurde bereits in diversen Veröffentlichungen für anionisch stabilisierte Polymere oder PCE-Fließmittel gezeigt (bspw. [87]).

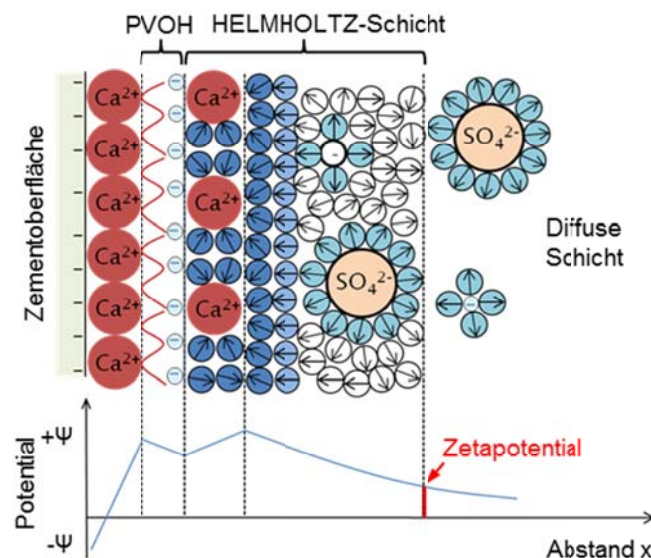


Abbildung 5-15: Darstellung der elektrochemischen Doppelschicht eines Zementpartikels im frühen Stadium der Hydratation bei Zugabe von Polyvinylalkohol (Modellvorstellung) [eigene Darstellung, aufbauend auf das Schichtenmodell von BOCKRIS, DEVANATHAN und MÜLLER (S. 15)]

Mit demselben Ansatz kann auch die Interaktion zwischen dem in Wasser suspendierten Kalksteinmehl und den titrierten Polyvinylalkoholen beschrieben werden, obwohl sich die Ausgangssituation differenziert darstellt (Abbildung 5-16). Die gemessenen pH-Werte von mit Wasser hergestellten Kalksteinmehlleimen betrugen zwischen $\text{pH} = 11,5$ und $\text{pH} = 12$. Ähnlich der Entwicklung der Porenlösung im Zementleim, reagieren die Partikel des Kalksteinmehls mit dem Anmachwasser und es bildet sich ein alkalisches Milieu aus. Das im Vergleich zum Zement betragsmäßig hohe Ausgangspotential lässt auf eine breitere diffuse Schicht und eine geringere Ionenkonzentration schließen, als es im zementären System der Fall ist. Zudem handelt es sich bei dem gewählten Kalksteinmehl um ein technisches Produkt mit einem gewissen Anteil an Verunreinigung, so dass sich die Oberflächenladung, wie beim Zement aus der Gesamtheit der enthaltenen Substanzen ergibt. Das betragsmäßige Absinken des Zetapotentials auf 0 mV bzw. die Umkehr des deutlich negativen Potentials hin zu positiven Messwerten, deutet auf eine Änderung der diffusen Schicht durch die Titration des Polyvinylalkohols hin. Wird, basierend auf dem hohen gemessenen Ausgangspotential, davon ausgegangen, dass es sich um eine dickere diffuse Schicht als beim Zement handelt, bewirkt die Zugabe der Polyvinylalkohole offenbar eine Komprimierung. Der Ladungsausgleich erfolgt über eine kürzere Distanz, was durch mehr entgegengesetzt geladene Ionen an der Partikeloberfläche ermöglicht wird und sich in der Messung eines niedrigen Potentials äußert. Die Ladungsumkehr kann entsprechend der Interpretation der Zementleimuntersuchungen dem Einbau des Polyvinylalkohols und der damit verbundenen erhöhten Affinität von Calciumionen zur Anlagerung an die Partikeloberfläche zugeschrieben werden.

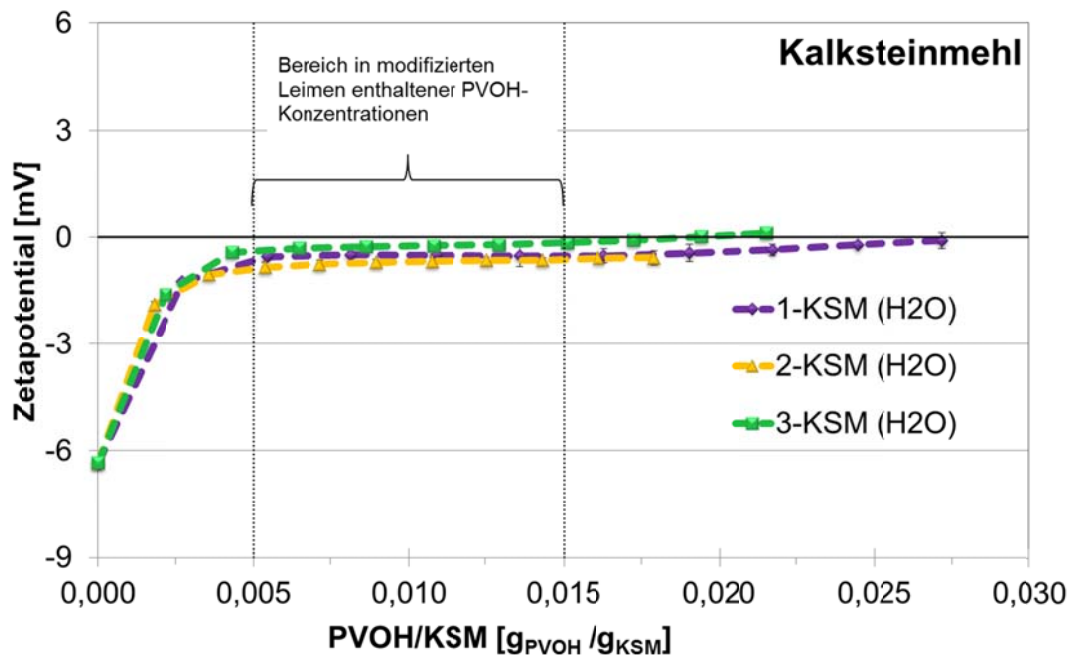


Abbildung 5-16: Titrationsexperimente zum Einfluss der Polyvinylalkohole auf das Zetapotential von Kalksteinmehl (in Wasser suspendiert) in Abhängigkeit vom PVOH/Feststoff-Verhältnis

Die Verwendung von zementärer Porenlösung als Dispergiermedium bewirkte zunächst eine nahezu identische Ausbildung der diffusen Schicht um die Kalksteinmehlpartikel, wie es im deionisierten Wasser der Fall ist (Abbildung 5-17). Die schrittweise Zugabe der Polyvinylalkohole scheint in diesem System parallel ablaufende Mechanismen zu bewirken, die sich in einem äußerst unsteten, jedoch tendenziell ebenfalls ansteigendem Zetapotential darstellen. Bei den abgebildeten Kurven handelt es sich jeweils um einfach bestimmte Werte, da die Bildung von Mittelwerten bei derart schlechter Reproduzierbarkeit keinen weiteren Erkenntnisgewinn gebracht hätte. Welche Prozesse ablaufen, kann aus den Daten nicht abgeleitet werden, jedoch deuten die Ergebnisse auf starke Interaktionen zwischen dem Schutzkolloid und den Bestandteilen der Suspension hin.

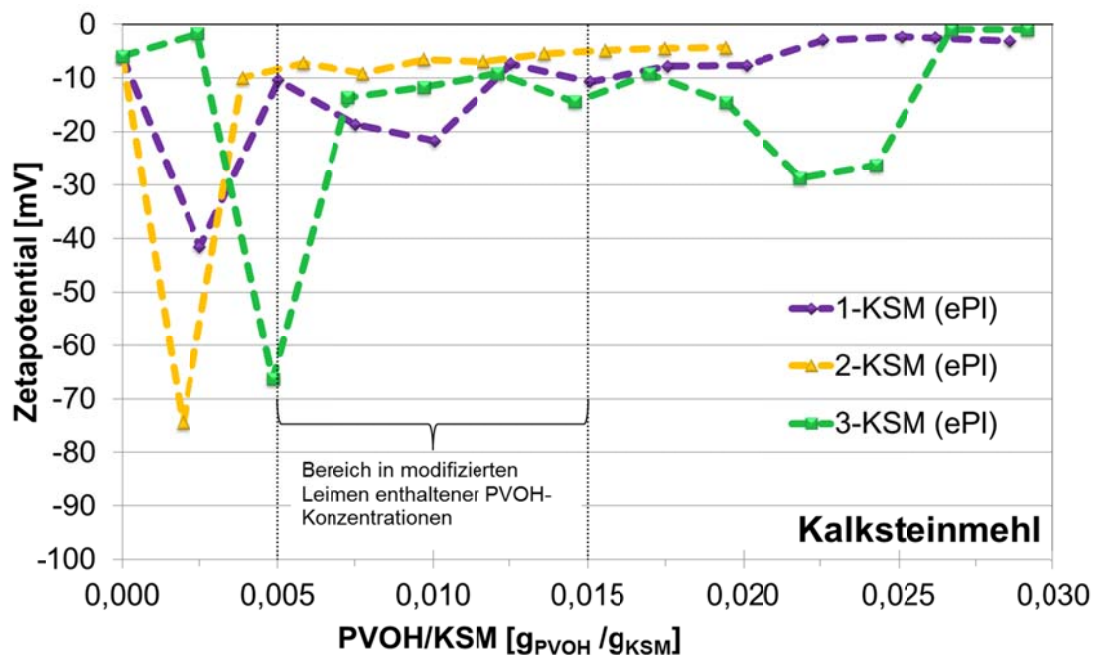


Abbildung 5-17: Titrationsexperimente zum Einfluss der Polyvinylalkohole auf das Zetapotential von Kalksteinmehl (in Zementleimporenlösung suspendiert) in Abhängigkeit vom PVOH/Feststoff-Verhältnis

Der Einfluss der verschiedenen Polyvinylalkohole auf das Ausgangspotential wässriger Quarzmehlsuspensionen ist in der folgenden Abbildung 5-18 dargestellt. Eine Stabilisierung des Gesamtsystems erfolgte nicht, was auf vorwiegend repulsive Kräfte innerhalb der Suspension hinweist. Ausgehend vom stark negativen Ausgangspotential des in Wasser suspendierten Quarzmehles und der geringfügig negativ geladenen Polyvinylalkohole, entsprechen die Ergebnisse der Titrationsexperimente den erwarteten Wechselwirkungen.

In Porenlösung suspendiert erfuhren die Quarzmehlpartikel, wie zuvor in Kapitel 5.3.1.1 beschrieben, aufgrund der vermehrten Anlagerung von Gegenionen eine deutliche Stabilisierung. Es wurde ein Zetapotential von ca. -0,5 mV gemessen. Auch visuell konnte bestätigt werden, dass die in Wasser auftretende, starke Sedimentationsneigung des Materials durch die erhöhte Ionenstärke aufgehoben wird. Die Zugabe des Polyvinylalkohols hat auf das Zetapotential keinen detektierbaren Einfluss. Nach theoretischen Überlegungen befinden sie sich in der Nähe der Quarzpartikeloberfläche, in Interaktion mit den dort befindlichen Kationen. Da hier jedoch keine Calciumionen nachgelöst werden können, steigt das Potential nicht weiter an.

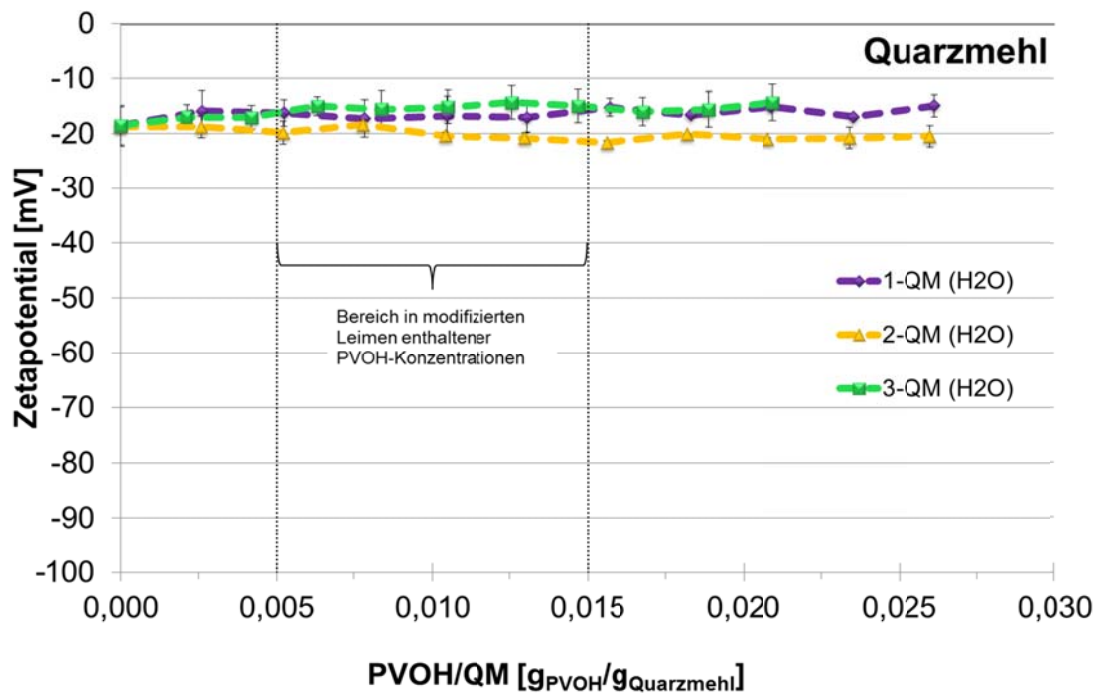


Abbildung 5-18: Titrationsexperimente zum Einfluss der Polyvinylalkohole auf das Zetapotential von Quarzmehl (in Wasser suspendiert) Abhängigkeit vom PVOH/Feststoff-Verhältnis

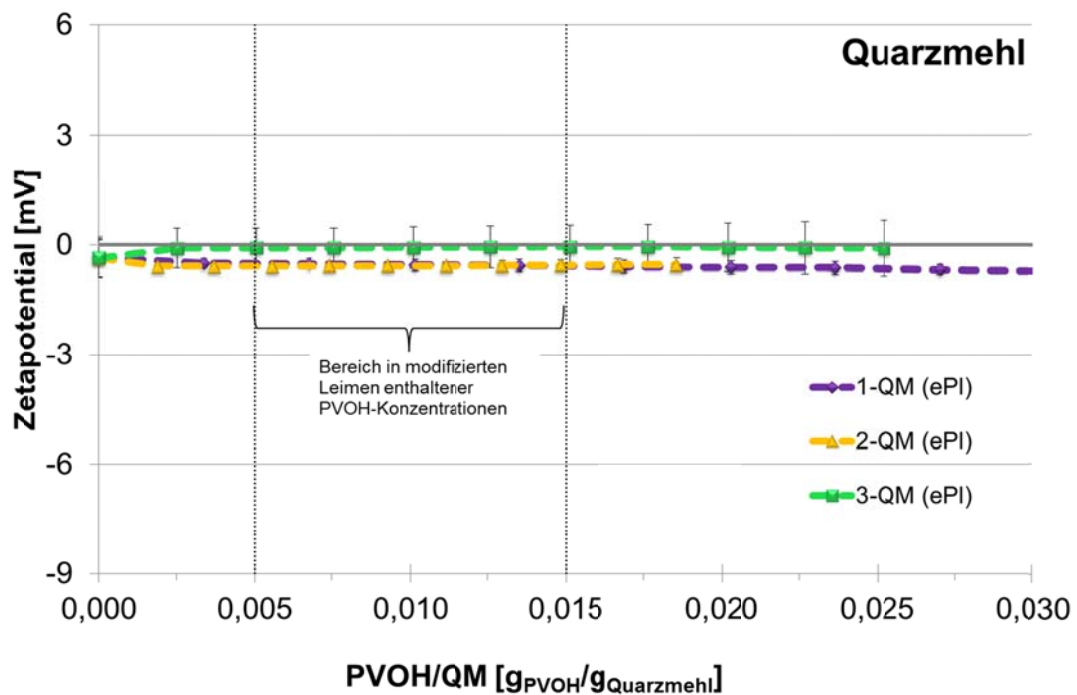


Abbildung 5-19: Titrationsexperimente zum Einfluss der Polyvinylalkohole auf das Zetapotential von Quarzmehl (in Zementleimporenlösung suspendiert) Abhängigkeit vom PVOH/Feststoff-Verhältnis

Titration von Polymerdispersionen zu den mineralischen Suspensionen

Die Gesamtheit der Ergebnisse der Zetapotentialmessungen polymermodifizierter Zement- und Zusatzstoffleime ist in den Abbildungen 5-20 bis 5-27 dargestellt. Im Wesentlichen lieferten die Titrationsexperimente mit Polymerdispersionen die gleichen Ergebnisse, wie die Versuche mit den Polyvinylalkoholen. Der einzige Unterschied liegt im Beitrag der nicht adsorbierten Polymerpartikel zum kolloidalen Vibrationsstrom. Ein solcher Beitrag wurde bei einem p/z -Wert von 0,15 nur für das System B-Mi ermittelt. Das Zetapotential beträgt bei diesem Verhältnis ca. 2 mV, was dem 2,6fachen des Ausgangspotentials entspricht.

Die bei der Zugabe der Dispersionen A-VAc/E, C-VCE und D-SA ermittelten Potentiale liegen mit den 1,5fachen des Ausgangspotentials im Bereich des Zetapotentials von PVOH-modifiziertem Zement mit einem PVOH/ z -Wert von 0,015, also der maximalen Konzentration von PVOH in polymermodifizierten Leimen. Ein Beitrag zum kolloidalen Vibrationsstrom (CVI – Colloidal Vibration Current) ist damit ausgeschlossen und der Anstieg des Zetapotentials ist mit hoher Wahrscheinlichkeit durch den Einbau des PVOHs in die diffuse Schicht begründet. Wie es die vorhergehenden Untersuchungen gezeigt haben, lagert sich der an den Polymeroberflächen oder in der Porenlösung befindliche Polyvinylalkohol an die Zementoberfläche an.

Ein jeweiliger Beitrag der Dispersionen A-VAc/E, C-VCE und D-SA zum kolloidalen Vibrationsstrom ist auch bei verhältnismäßig hohen Zugabemengen nicht messbar.

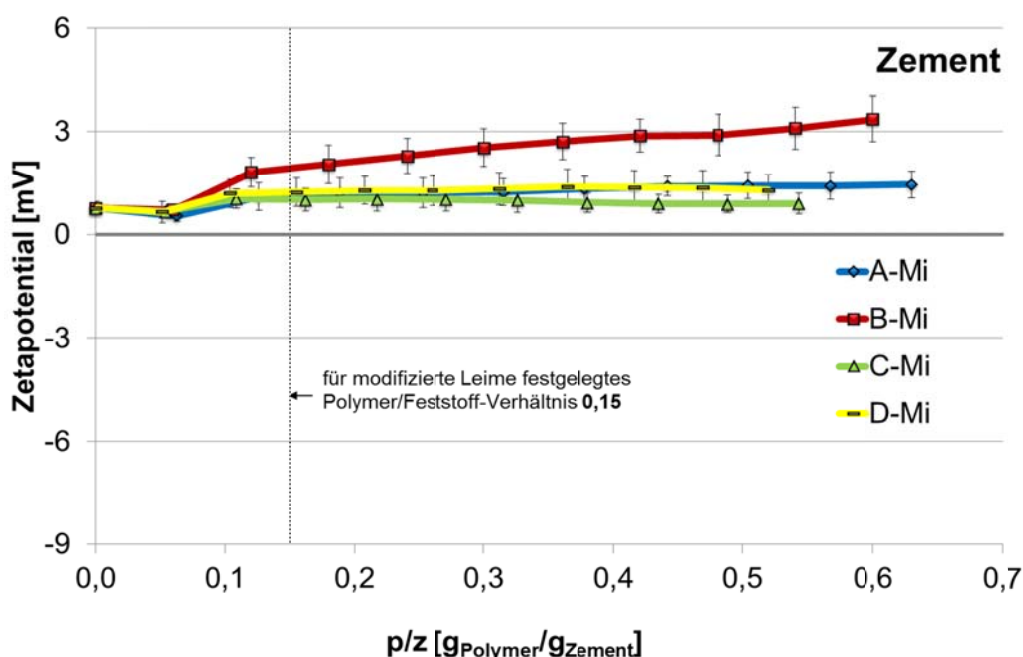


Abbildung 5-20: Titrationsexperimente zum Einfluss der vier Polymerdispersionen auf das Zetapotential von Zement in Abhängigkeit vom Polymer/Feststoff-Verhältnis

Ein direkter Vergleich aller verwendeten Polymerdispersionen wäre ohnehin nur möglich, wenn diese sich lediglich in einer Eigenschaft unterscheiden würden. Dies trifft jedoch nur auf die Dispersionen A-VAc/E und B-VAc/E zu. Sie entsprechen sich nicht nur hinsichtlich der chemischen Zusammensetzung, sondern besitzen auch eine identische Partikelgrößenverteilung. Differenzierbare Effekte in elektrokinetischen Untersuchungen konnten für diese Systeme eindeutig dem variierenden Stabilisatorgehalt zugeordnet werden. Die vergrößerte Darstellung in Abbildung 5-21 verdeutlicht, dass für die Dispersion B-VAc/E

mit 3,25 % PVOH-Gehalt ein deutlich erhöhter Beitrag zum kolloidalen Vibrationsstrom gemessen wurde. An dieser Stelle sei angemerkt, dass softwareseitig keine Definition der titrierten Komponente stattfinden kann, so dass für die Polymerpartikel dieselben Parameter gelten, wie sie für die Zementpartikel zuvor definiert wurden. Für eine Quantifizierung sind diese Daten deshalb nicht verwertbar.

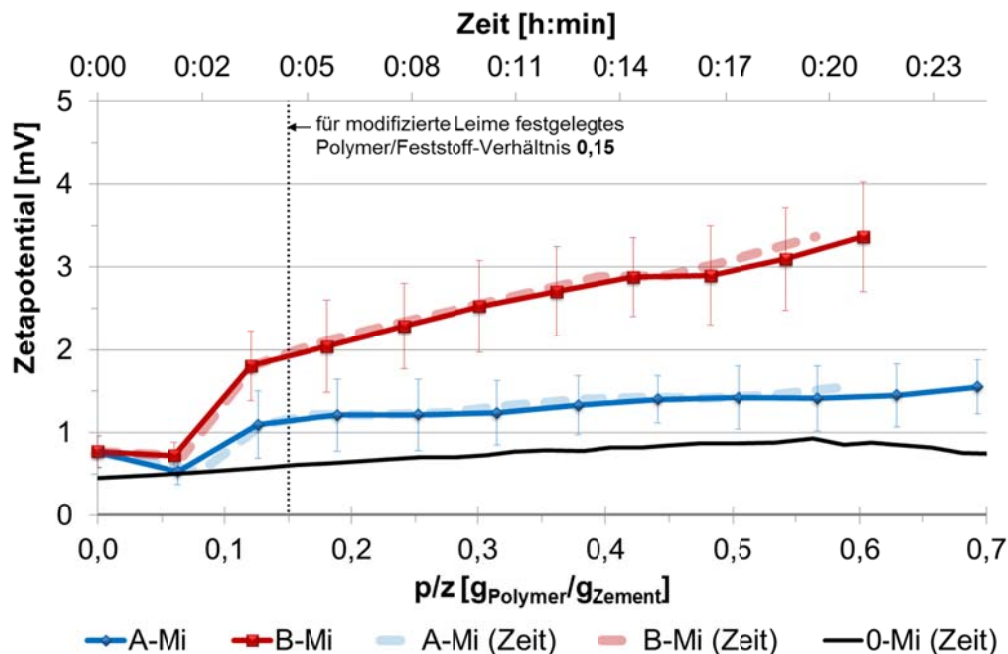


Abbildung 5-21: Titration der Dispersionen A-VAc/E (1,83 % PVOH) und B-VAc/E (3,25 % PVOH) zum Zementleim; Vergleich der Titrationsexperimente mit der zeitlichen Entwicklung des Zetapotentials des nicht modifizierten Zementes

Ein Vergleich der zuvor vorgestellten Ergebnisse mit in der Literatur veröffentlichten Werten ist zumeist schwierig, da die Messbedingungen selten identisch sind. Die wenigen veröffentlichten Daten für nichtionische Systeme widersprechen den hier gezeigten Untersuchungsergebnissen jedoch weitestgehend. So wurden in [68] PVOH-stabilisierte VAc/E-Dispersionen und ein Zement mit einem ebenfalls positiven Ausgangspotential untersucht, allerdings mit dem Ergebnis, dass Interaktionen zwischen den mineralischen und den polymeren Komponenten der Suspension ausgeschlossen wurden. Die Abbildung 5-22 zeigt den Vergleich dieser beiden Dispersionen (hier ebenfalls mit A und B bezeichnet) mit einer anionisch stabilisierten Polymerdispersion C. Nach Angaben der Herstellerfirma der hier verwendeten Polymerdispersionen A und B enthalten diese im Vergleich zu den eigenen VAc/E-Dispersionen einen deutlich höheren Anteil an PVOH.

Dass die Zetapotentialmessungen die hier dargestellten Ergebnisse lieferten, ist jedoch weniger auf die Konstitution der Polymerdispersionen als auf den Wassergehalt der modifizierten Zementleime zurückzuführen. Die Doppelschicht bildet sich in derart hoch verdünnten Suspensionen ($w/z = 9$) anders aus als in einer hochgefüllten Suspension und auch der Abstand der Partikel zueinander ist natürlich ein anderer.

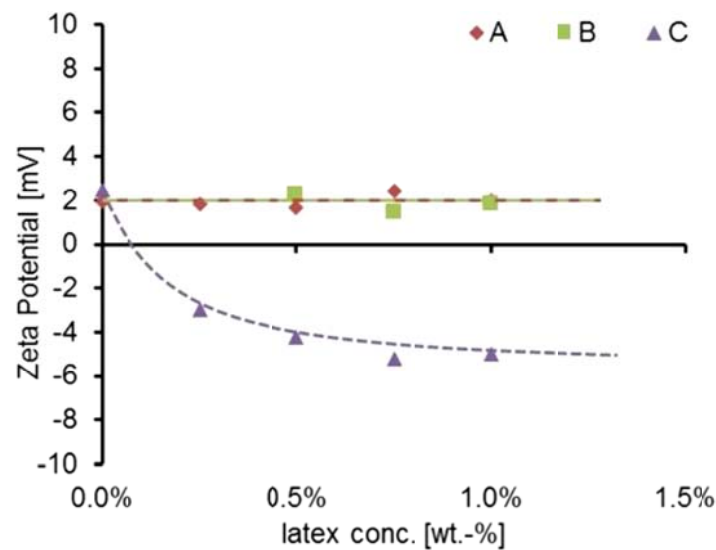


Abbildung 5-22: Titration der Dispersionen A (6,5 % PVOH) und B (8 % PVOH) zum Zementleim (w/z = 9) [68]

Für das System **Kalksteinmehl in Wasser** wurden wiederum dieselben Ergebnisse erhalten, die auch die Titration von Polyvinylalkohol lieferte. Die Zugabe der Dispersionen bewirkte den Anstieg des Zetapotentials, bis hin zur Ladungsumkehr (siehe Abbildung 5-23). Anders als beim Zementleim konnte jedoch für keines der untersuchten Systeme ein Beitrag der Polymerpartikel zum kollektiven Vibrationsstrom bestimmt werden, womit gezeigt wurde, dass die Affinität aller Dispersionen sehr hoch ist. Die gesonderte Darstellung der gleichartigen Dispersionen A-VAc/E und B-VAc/E in Abbildung 5-24 zeigt ein nahezu identisches Adsorptionsverhalten. Trotz des höheren Stabilisatorgehalts der Dispersion B-VAc/E wurden für B-Mi lediglich geringfügig höhere Potentiale ermittelt.

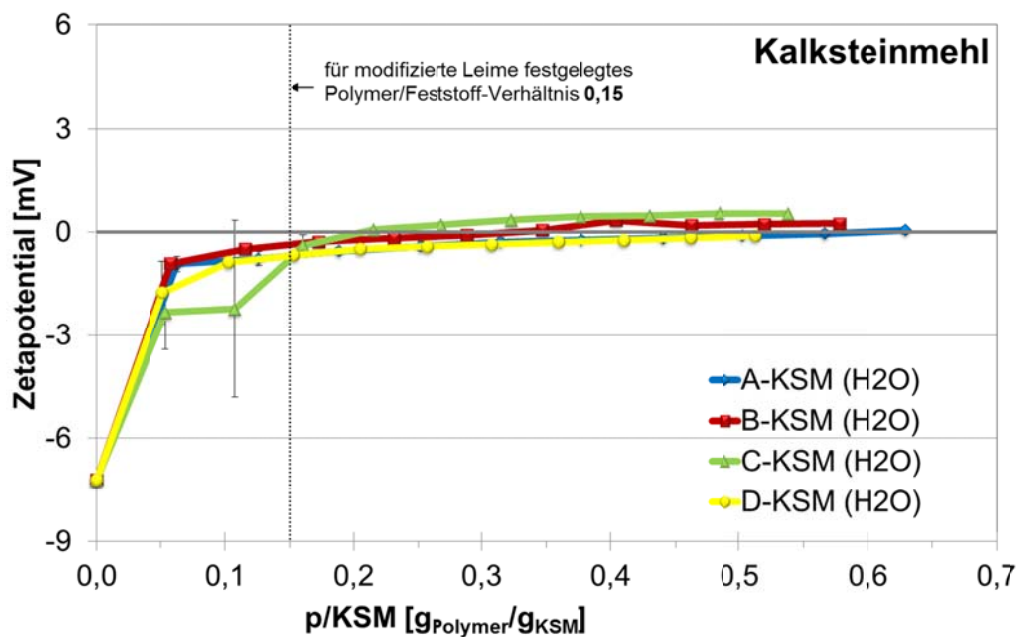


Abbildung 5-23: Titrationsexperimente zum Einfluss der vier Polymerdispersionen auf das Zetapotential von Kalksteinmehl (in Wasser suspendiert) in Abhängigkeit vom Polymer/Feststoff-Verhältnis

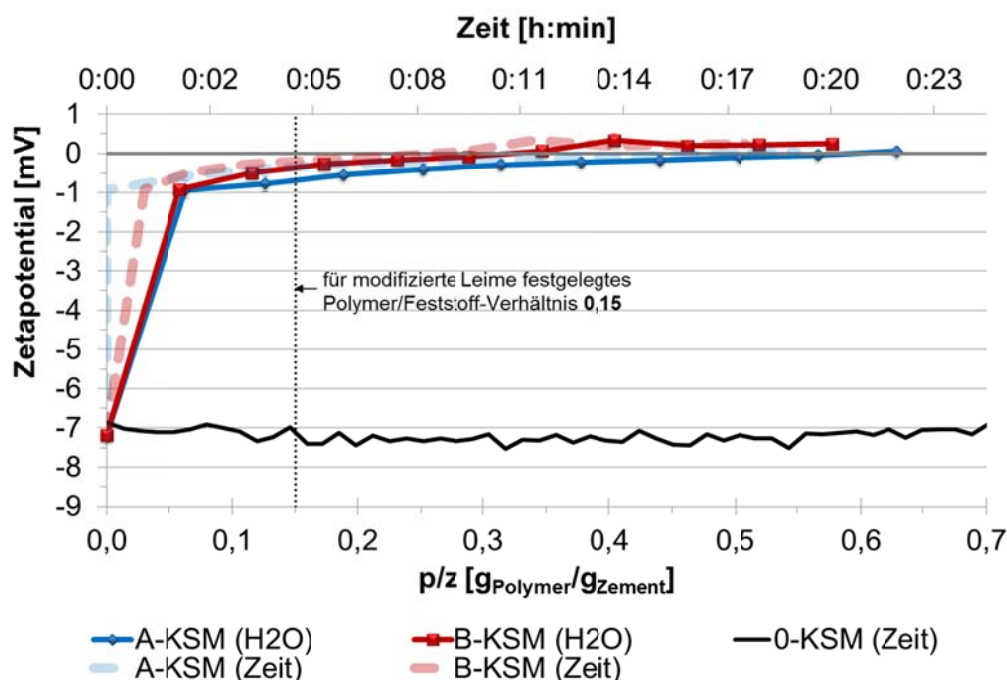


Abbildung 5-24: Titration der Dispersionen A-VAc/E (1,83 % PVOH) und B-VAc/E (3,25 % PVOH) zum Kalksteinmehl; Vergleich der Titrationsexperimente mit der zeitlichen Entwicklung des Zetapotentials des nicht modifizierten Kalksteinmehls

Im Gegensatz zu den starken Schwankungen, welche durch die Titration von PVOH zum System **Kalksteinmehl in Porenlösung** auftraten, bewirkt die Zugabe der Polymerdispersionen offenbar eine Stabilisierung der Suspensionen (siehe Abbildung 5-25). Die Adsorption der Polymere an den Oberflächen des Kalksteinmehls ist zudem unabhängig vom Dispersionsmedium – die Kurvenverläufe unterscheiden sich qualitativ nicht voneinander.

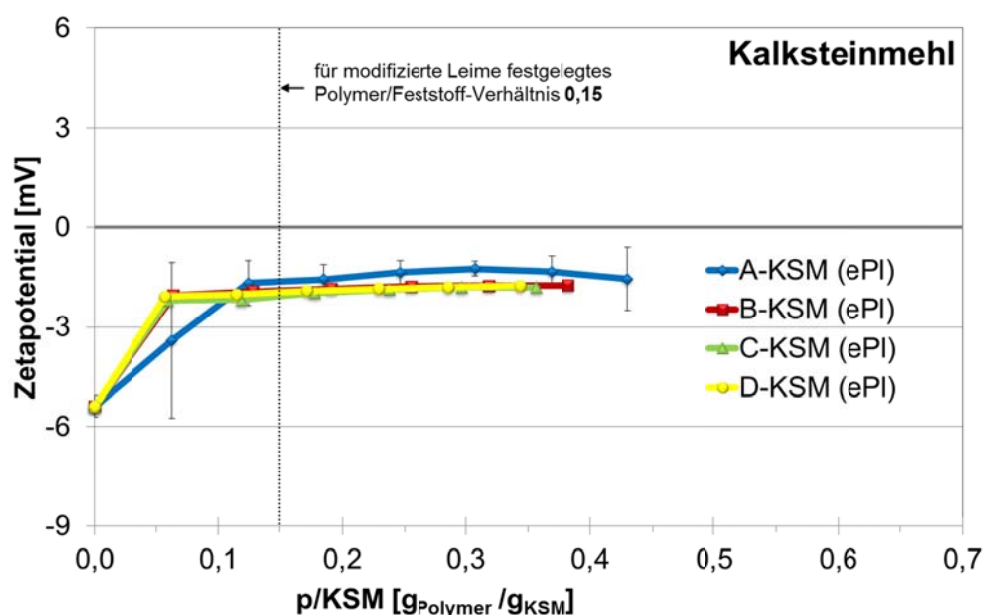


Abbildung 5-25: Titrationsexperimente zum Einfluss der vier Polymerdispersionen auf das Zetapotential von Kalksteinmehl (in Zementleimporenlösung suspendiert) in Abhängigkeit vom Polymer/Feststoff -Verhältnis

Die Titration der Polymerdispersionen zum mit Wasser hergestellten Quarzmehlleim bewirkte einen deutlichen Anstieg der Zetapotentialkurve bzw. die betragsmäßige Abnahme der Messwerte, wie die Abbildung 5-26 zeigt. Interaktionen zwischen den mineralischen Partikeln und den Schutzkolloiden konnten zuvor ausgeschlossen werden. Folglich muss der Anstieg der Kurve eine Folge der zusätzlich eingebrachten polymeren Partikel und ihres Beitrages zum kolloidalen Vibrationsstrom sein. Da die Polymere deutlich geringere Potentiale aufweisen (zwischen -1 mV und -8 mV), als die Quarzmehlpartikel, nimmt der Betrag für die Suspension in Summe aller Teilchen mit jedem Titrationsschritt ab. Solange genügend Platz in der Flüssigphase vorhanden ist, gibt es in der wässrigen Quarzmehlsuspension folglich keine Neigung der Polymerpartikel zur Anlagerung.

Wie die Voruntersuchungen im Kapitel 5.3.1.1 zeigten, weisen in Porenlösung suspendierte Quarzpartikel ein sehr geringes negatives Zetapotential von ca. -0,5 mV auf. Die Abbildung 5-27 zeigt, dass durch die Zugabe der Polymere lediglich ein geringer, betragsmäßiger Anstieg der Messwerte beobachtet wurde. Die Bildung von Komplexen zwischen den Polymeren mit den positiv geladenen Ionen der Porenlösung, könnte diesen Sachverhalt erklären. Die positiven Ladungen werden neutralisiert und anders als im zementären System werden im Quarzmehlleim keine positiven Ionen nachgelöst. Damit sinkt der Kationengehalt, der zur Ladungskompensation zur Verfügung steht und die Dicke der diffusen Schichten nimmt zu. Damit einhergehend steigt auch das Zetapotential betragsmäßig an. Aufgrund der hohen Ionenkonzentrationen der Zementleimporenlösung wird dieser Effekt erst bei hohen Polymerdosierungen wirksam. Die Ausnahme davon bildet die Dispersion C-VCE, die diesen Effekt schon bei deutlich geringeren Zugabemengen bewirkt. Der Grund dafür ist die höhere Ladungsdichte dieser Dispersion, die durch die zusätzliche Stabilisierung mit Laurat verursacht wird.

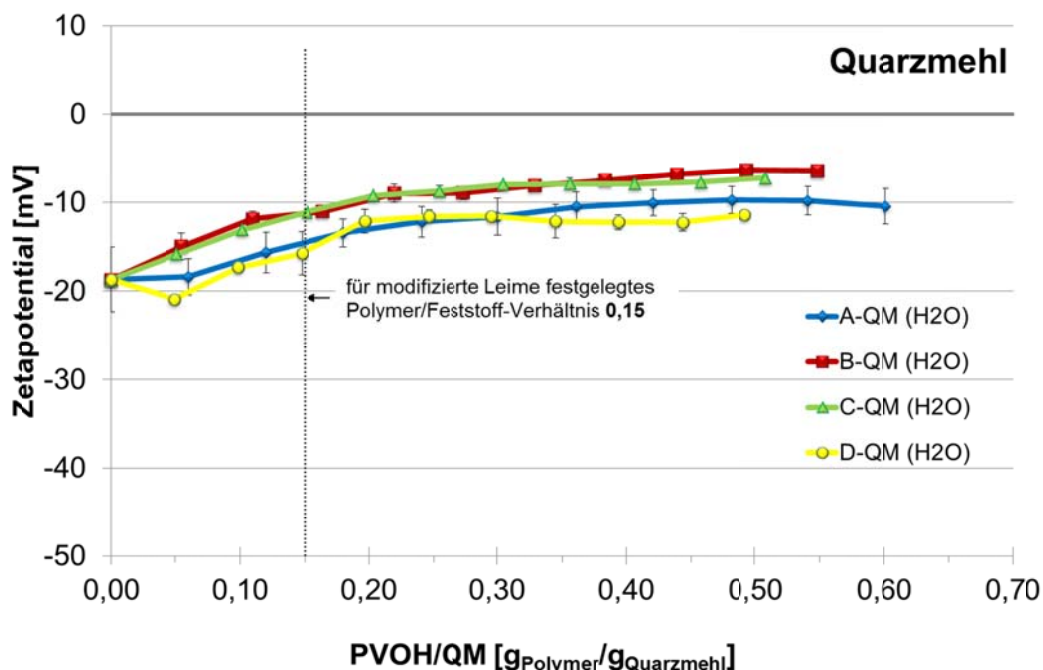


Abbildung 5-26: Titrationsexperimente zum Einfluss der vier Polymerdispersionen auf das Zetapotential von Quarzmehl (in Wasser suspendiert) in Abhängigkeit vom Polymer/Feststoff-Verhältnis

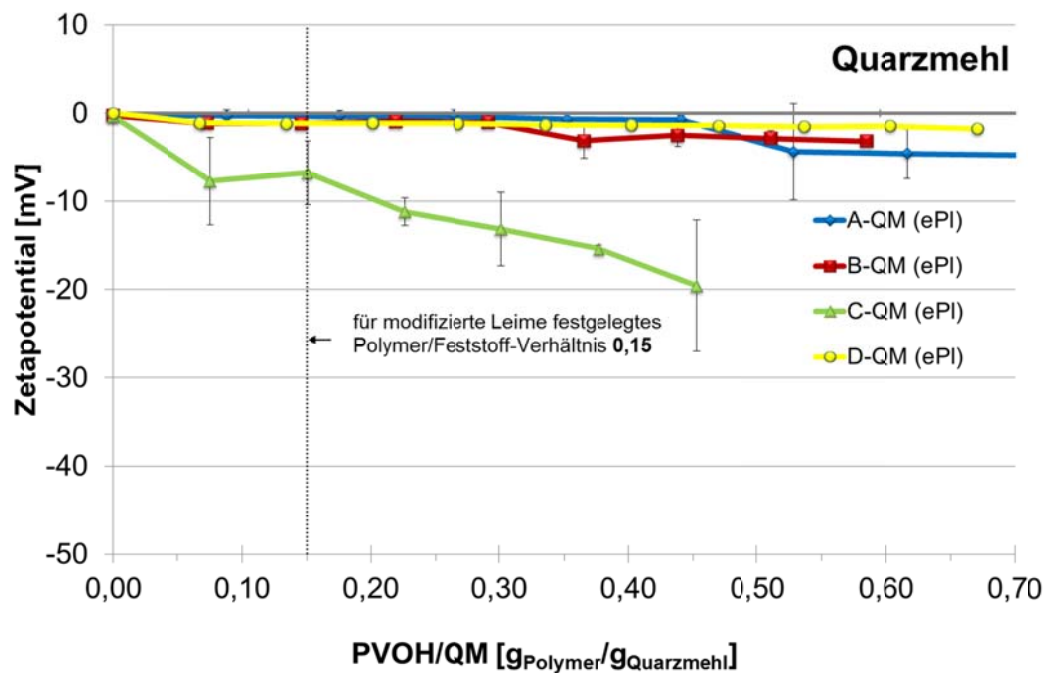


Abbildung 5-27: Titrationsexperimente zum Einfluss der vier Polymerdispersionen auf das Zetapotential von Quarzmehl (in Zementleimporenlösung suspendiert) in Abhängigkeit vom Polymer/Feststoff-Verhältnis

Titration von Polyvinylalkohol zu Suspensionen der Reinphasen

In Hinblick auf die bereits ermittelten Ergebnisse der Titrationsexperimente mit verschiedenen Polyvinylalkoholen, wurden für die folgenden Untersuchungen lediglich der teilverseifte PVOH 1 und der vollverseifte PVOH 2 verwendet. Auf den Einsatz von PVOH 3 wurde verzichtet, in der begründeten Annahme, dass sich die Ergebnisse nicht von denen des PVOH 1 unterscheiden würden. Für die Untersuchungen wurden die Reinphasen in Wasser suspendiert.

Für die **Tricalciumsilicatsuspension** konnten im Vergleich zu den Voruntersuchungen deutliche Unterschiede festgestellt werden. Bezogen auf die unsteten Messwerte der nicht-modifizierten Suspension im Untersuchungszeitraum von ca. 30 Minuten (Abbildung 5-11), wurde das System durch die Zugabe der Polyvinylalkohole (Abbildung 5-28) messbar stabilisiert. Die Abhängigkeit der Messwerte von der zugegebenen PVOH-Menge ließ sich nicht beobachten und auch eine Differenzierung zwischen den eingesetzten Polyvinylalkoholen (teilverseift und vollverseift) konnte nicht festgestellt werden, insbesondere weil die Startwerte erheblichen Schwankungen unterlagen.

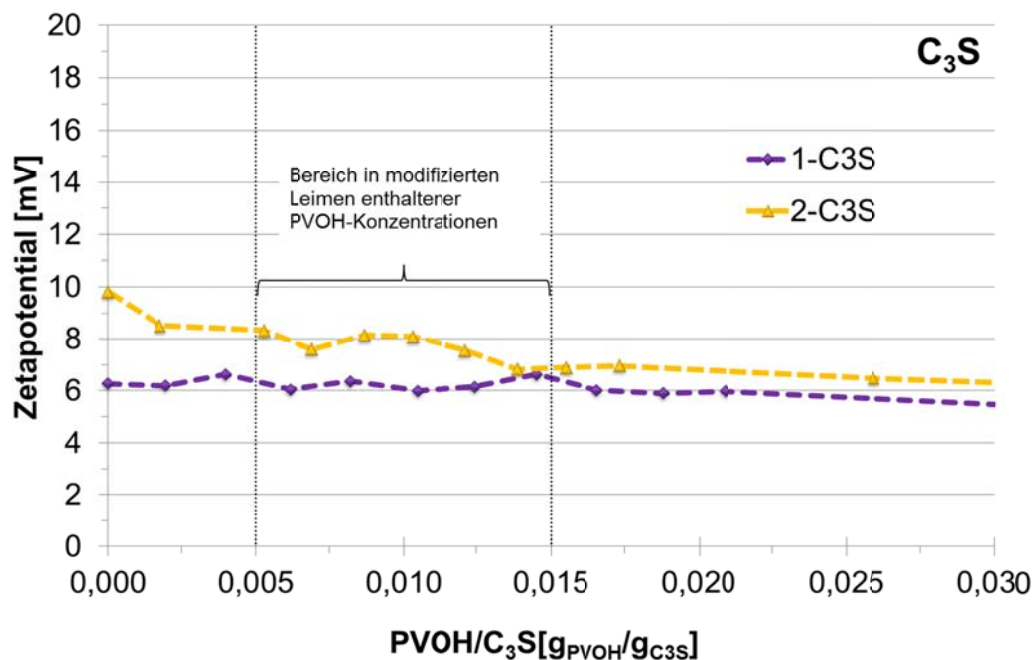


Abbildung 5-28: Titrationsexperimente zum Einfluss der Polyvinylalkohole PVOH 1 und PVOH 2 auf das Zetapotential von Tricalciumsilicat in Abhängigkeit vom PVOH/Feststoff-Verhältnis

Gleiches gilt für die **Calciumaluminathydratsuspension**, die ein Ausgangspotential von ca. 30 mV aufwies, welches mit einer Standardabweichung von ± 5 mV behaftet ist (siehe dazu Abbildung 5-12 in Kapitel 5.3.1.1). Die Startwerte der Titrationsmessungen bewegten sich mit jeweils 10 mV nicht in diesem Bereich (Abbildung 5-29). Die vom zuvor bestimmten Ausgangspotential abweichenden Messwerte sind darin begründet, dass die elektroakustische Bestimmung des Zetapotentials von absoluter Konstanz hinsichtlich der Messbedingungen abhängt. Der Mischvorgang von C₃A mit Wasser ohne Abbinderegler lässt sich jedoch aufgrund der hohen Reaktivität nicht konstant gestalten, weshalb das sich bildende CAH in seiner Zusammensetzung durchaus variieren kann und eine inhomogene Probe vorliegt. Für die Auswertung der Titrationsergebnisse ist dieser Faktor zwar nicht irrelevant, doch kann aufgrund des gleichen Vorzeichens und des deutlich von 0 mV abweichenden Betrags die Aussage getroffen werden, dass sich eine breitere diffuse Schicht um die CAH-Partikel ausbildet, als es bspw. für Zementpartikel der Fall ist.

Das Absinken der Messwerte in beiden Suspensionen durch die Titration der Polyvinylalkohole deutet darauf hin, dass attraktive Wechselwirkungen zwischen den Schutzkolloiden und den mineralischen Bestandteilen den Aufbau der diffusen Schicht bzw. die Lage der Scherebene beeinflussen.

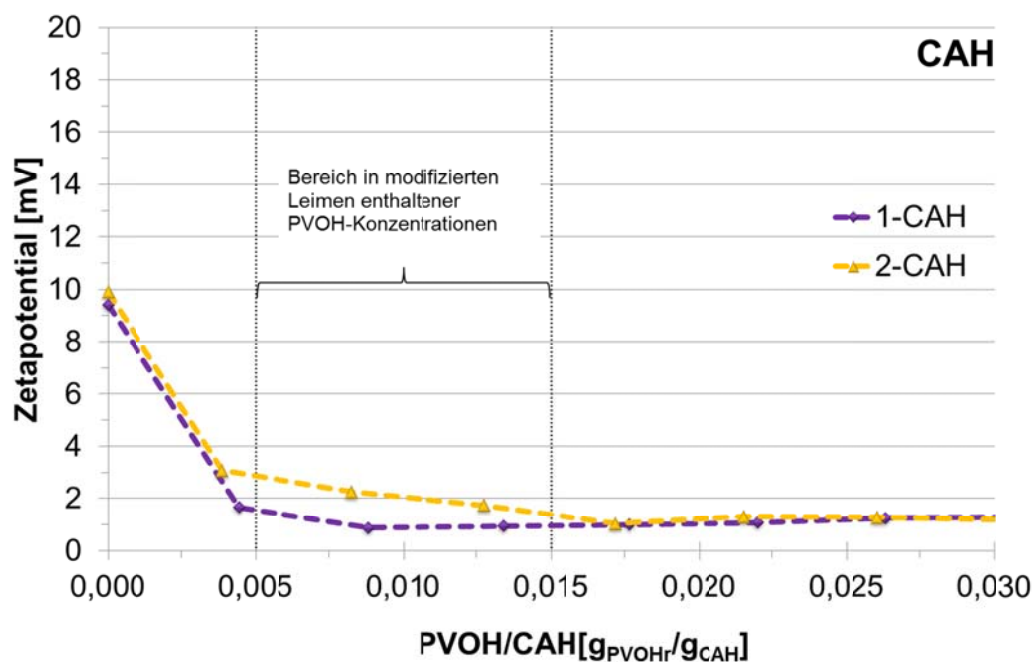


Abbildung 5-29: Titrationsexperimente zum Einfluss der Polyvinylalkohole PVOH 1 und PVOH 2 auf das Zetapotential von Calciumaluminathydrat in Abhängigkeit vom PVOH/Feststoff-Verhältnis

Titration von Polymerdispersionen zu Suspensionen der reinen Klinkerphasen

Die Ergebnisse der Zetapotentialmessungen polymermodifizierter C_3S -Leime sind in der Abbildung 5-30 dargestellt. Entsprechend den Titrationsexperimenten mit Polyvinylalkoholen wurde das Absinken der sehr unsteten Messwerte der reinen, dispers verteilten C_3S -Partikel beobachtet. Aussagen zur Adsorption konnten aufgrund des fehlenden Bezugs zu einem stabilen Ausgangswert nicht getroffen werden. Trotzdem wird deutlich, dass alle Dispersionen die destabilisierenden Interaktionen der mineralischen Partikel untereinander unterbinden und die **C_3S -Suspension** stabilisieren.

Dieselbe Wirkung konnte für in Wasser suspendierte CAH-Partikel beobachtet werden (Abbildung 5-31). Die Titration der Dispersionen bewirkte einen starken Abfall des hohen, jedoch unsteten Zetapotentials (zwischen +10 mV und +30 mV) auf etwa +2 mV. Da die Ausgangssituation für dieses System ebenfalls nicht konkret zu beschreiben ist, ist eine Differenzierung zwischen dem Beitrag mineralischer und dem polymerer Partikel nicht möglich.

Die nahezu identischen Verläufe des Zetapotentials beim Einsatz von Polymerdispersionen im Vergleich zu den PVOH-modifizierten Systemen zeigen, dass das enthaltene Schutzkolloid maßgeblich für die Ausbildung der elektrochemischen Doppelschicht verantwortlich ist.

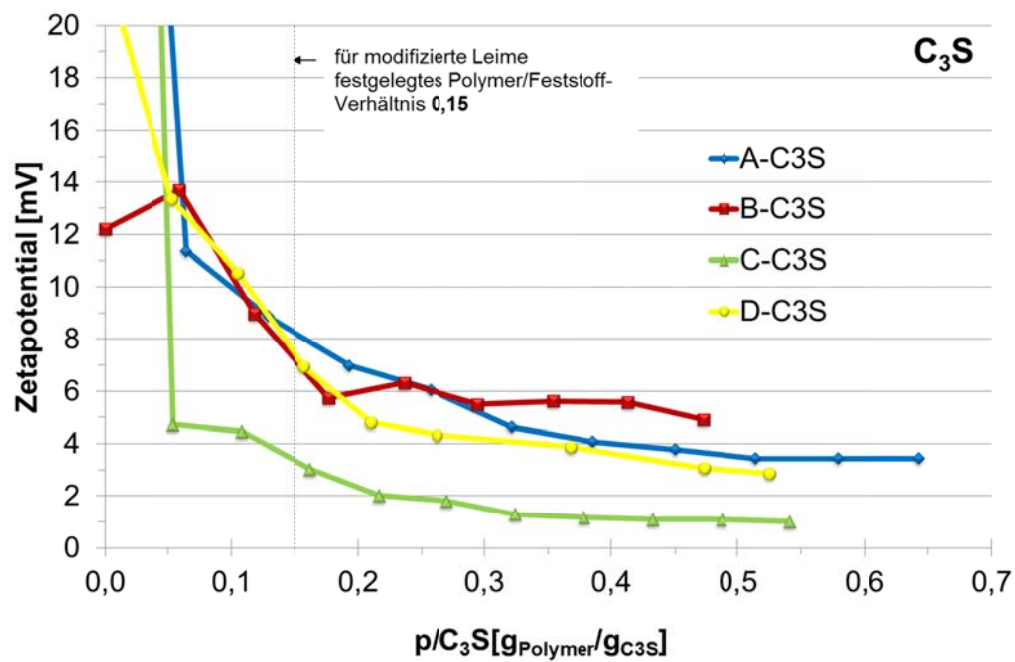


Abbildung 5-30: Titrationsexperiment zum Einfluss der Dispersionen auf das Zetapotential von C₃S suspendiert in Wasser in Abhängigkeit vom Polymer/Feststoff-Verhältnis

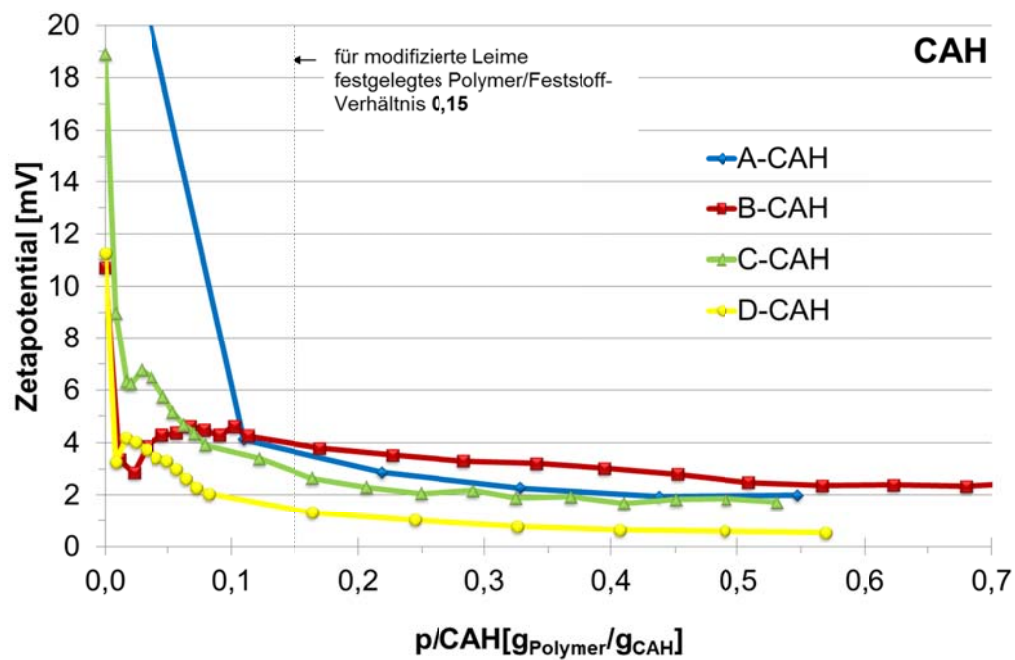


Abbildung 5-31: Titrationsexperiment zum Einfluss der Dispersionen auf das Zetapotential von CAH suspendiert in Wasser in Abhängigkeit vom Polymer/Feststoff-Verhältnis

5.3.2 Ladungsdichte und Strömungspotential

Den Zetapotentialmessungen zufolge sind die Interaktionen des als Schutzkolloid in den Polymerdispersionen enthaltenen Polyvinylalkohols mit den Kationen der Zementleimporenlösung maßgeblich am Adsorptionsmechanismus von Polymerpartikeln an den mineralischen Phasen des Zementes beteiligt.

Eine weitere Möglichkeit zur Charakterisierung interpartikulärer Wechselwirkungen bietet die Messung des Strömungspotentials und die Ermittlung der Oberflächenladung suspendierter Partikel. Mit Hilfe dieser Methode wurden die löslichen und partikulären Polymere in verschiedenen Flüssigphasen untersucht. In [87] wurde für anionisch stabilisierte Latexdispersionen eine deutliche betragsmäßige Reduzierung des Strömungspotentials mit steigender Calciumionenkonzentration aufgenommen. Dieser Effekt wurde mit der Komplexierung von Ca^{2+} -Ionen an die Carboxylgruppen der Polymere erklärt. Ob und welche Kationen von den nichtionischen Polymeren zur Komplexierung präferiert werden, sollen die folgenden Experimente klären.

Um zu untersuchen, wie in der Porenlösung des Zementes enthaltene Ionen mit den organischen Bestandteilen wechselwirken, wurden die Strömungspotentiale der löslichen und unlöslichen Polymere bei Zugabe von gesättigter Calciumhydroxidlösung, einmolarer Natriumhydroxidlösung und synthetisch hergestellter Porenlösung gemessen. Die Ausgangspotentiale der Titranten sind in Tabelle 5-24 aufgelistet.

Tabelle 5-24: Strömungspotentiale der Titranten

Titrant	Strömungspotential [mV]
gesättigte $\text{Ca}(\text{OH})_2$ - Lösung	-25
1 M NaOH-Lösung	-19
Synthetische Porenlösung (sPI)	-22

Die Ergebnisse der Strömungspotential-Messungen der Polyvinylalkohole sind in den Abbildungen 5-32 bis 5-34 dargestellt. Die Zugabemenge des jeweiligen Titranten ist begrenzt durch das Volumen der Messzelle. Der Vergleich der Ergebnisse ließ sich aufgrund der unterschiedlichen Ionenstärken der Elektrolytlösungen lediglich im unteren Titrationsbereich darstellen. Zur Berechnung des Stoffmengenanteils der Ionen in der synthetischen Porenlösung (sPI) wurden die messtechnisch bestimmten Ionengehalte herangezogen (Kapitel 4.2).

Die Untersuchungen des Strömungspotentials der Polyvinylalkohole ließen in Abhängigkeit vom Verseifungsgrad eindeutige Rückschlüsse auf differenzierbare Wechselwirkungen der gelösten Polymere mit den Ionen der Titranten zu. In jedem Fall bewirkte die Zugabe der Elektrolytlösungen eine Verringerung des Strömungspotentials, welches sich asymptotisch dem Ausgangspotential des jeweiligen Titranten annähert. Durch die Anlagerung von Kationen erfolgte demnach der Ladungsausgleich der negativen Ladung der Polyvinylalkohole. Die deutlichsten attraktiven Wechselwirkungen wurden für die Calciumionen beobachtet. Insbesondere in den Darstellungen der teilverseiften Systeme PVOH 1 (Abbildung 5-32) und PVOH 3 (Abbildung 5-34) wird der steilere Anstieg der Kurven im Vergleich zur NaOH-Lösung oder der synthetischen Porenlösung deutlich. Letztere enthält neben den Kationen auch negativ geladene Sulfationen, weshalb die Ladungen erst bei höheren Dosiermengen ausgeglichen werden.

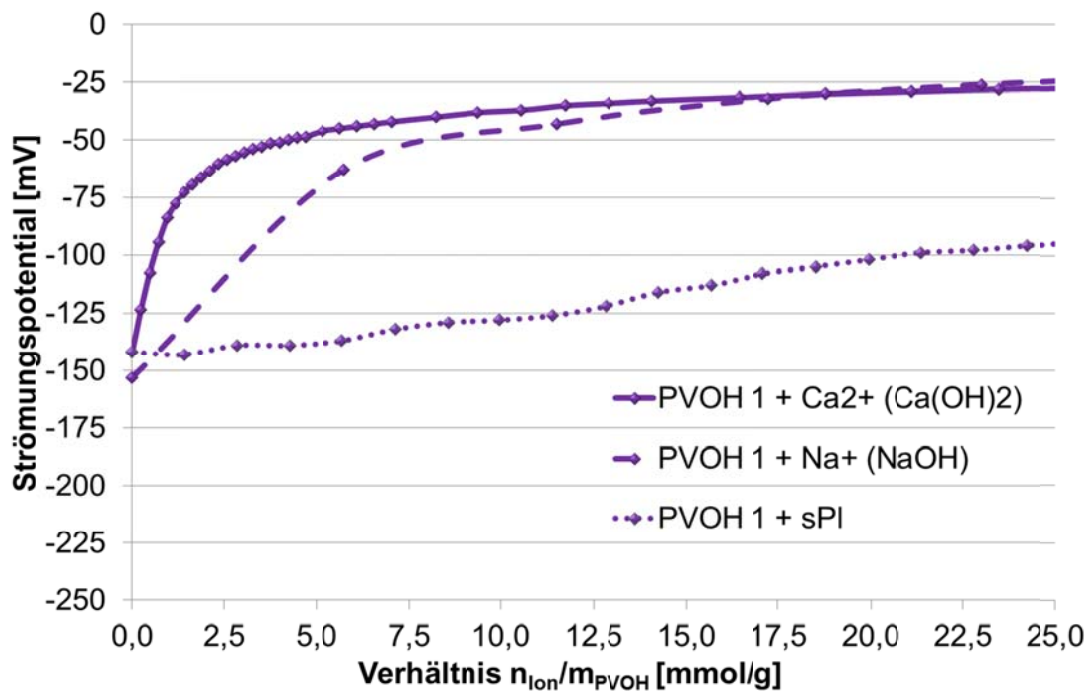


Abbildung 5-32: Änderung des Strömungspotentials des Polyvinylalkohols PVOH 1 bei Zugabe verschiedener Elektrolytlösungen

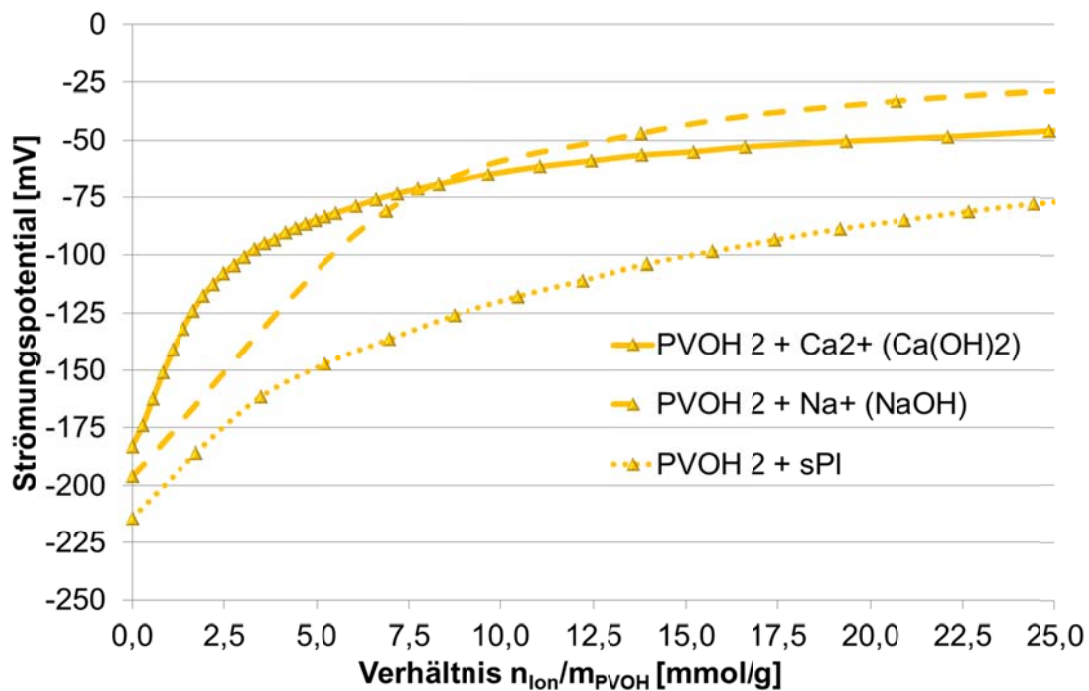


Abbildung 5-33: Änderung des Strömungspotentials des Polyvinylalkohols PVOH 2 bei Zugabe verschiedener Elektrolytlösungen

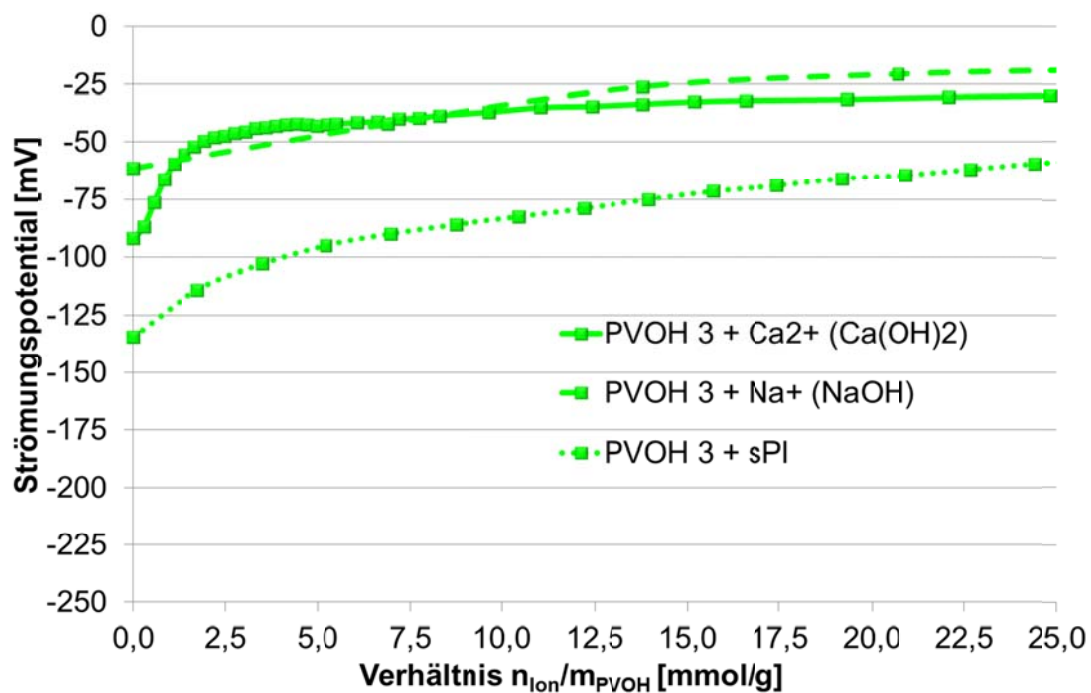


Abbildung 5-34: Änderung des Strömungspotentials des Polyvinylalkohols PVOH 3 bei Zugabe verschiedener Elektrolytlösungen

Die Ergebnisse der Strömungspotential-Messungen der Polymerdispersionen sind in den Abbildungen 5-35 bis 5-38 dargestellt. Die Dispersionen A-VAc/E und B-VAc/E zeigten bei Titration der Elektrolytlösungen ein nahezu identisches Verhalten. Für diese Dispersionen wurden Ausgangspotentiale zwischen -190 mV und -220 mV ermittelt, welche durch die Zugabe der verschiedenen Elektrolytlösungen gleichermaßen reduziert wurden. Bei der jeweiligen, maximalen Zugabemenge wurden die Ausgangspotentiale der reinen Titranten erreicht. Prinzipiell konnten dieselben Tendenzen auch für die Dispersionen C-VCE und D-SA beobachtet werden, deren Ausgangspotentiale -175 mV bzw. -425 mV betrugen. Für den Ausgleich der Ladung der Dispersion C-VCE ist der Bedarf an Gegenionen jedoch höher, für diese Dispersion verliefen die Anstiege der drei Titrationskurven weniger steil.

Die Interaktion der Polymere mit den Ionen der synthetischen Porenlösung scheint aufgrund der zweifach negativ geladenen Sulfationen am wenigsten ausgeprägt.

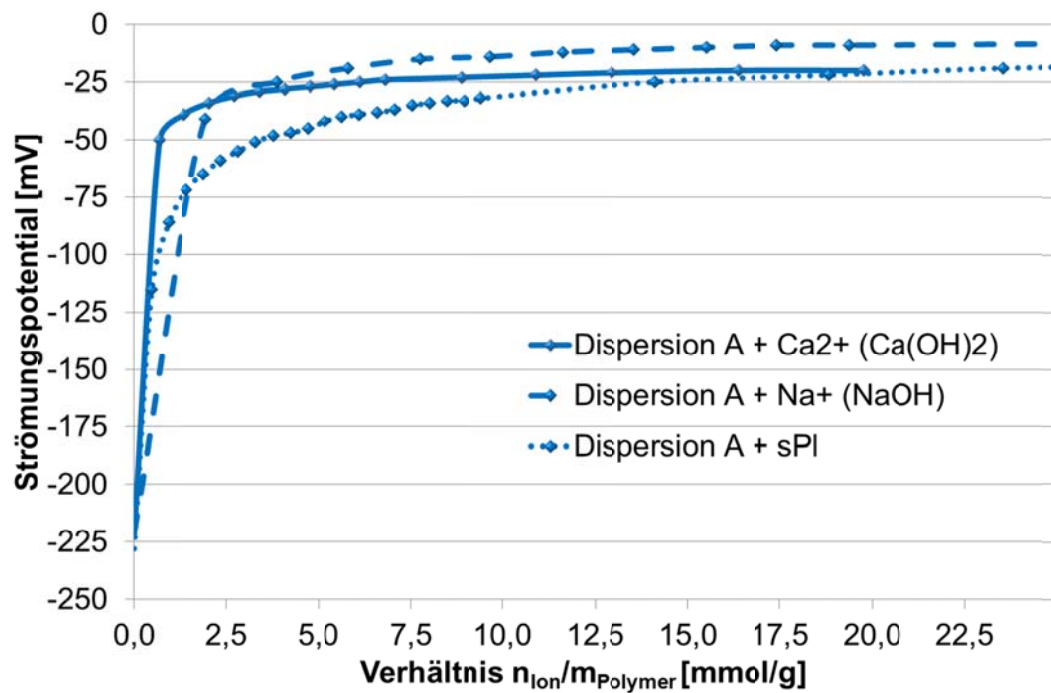


Abbildung 5-35: Änderung des Strömungspotentials der Polymerdispersion A-VAc/E bei Zugabe verschiedener Elektrolytlösungen

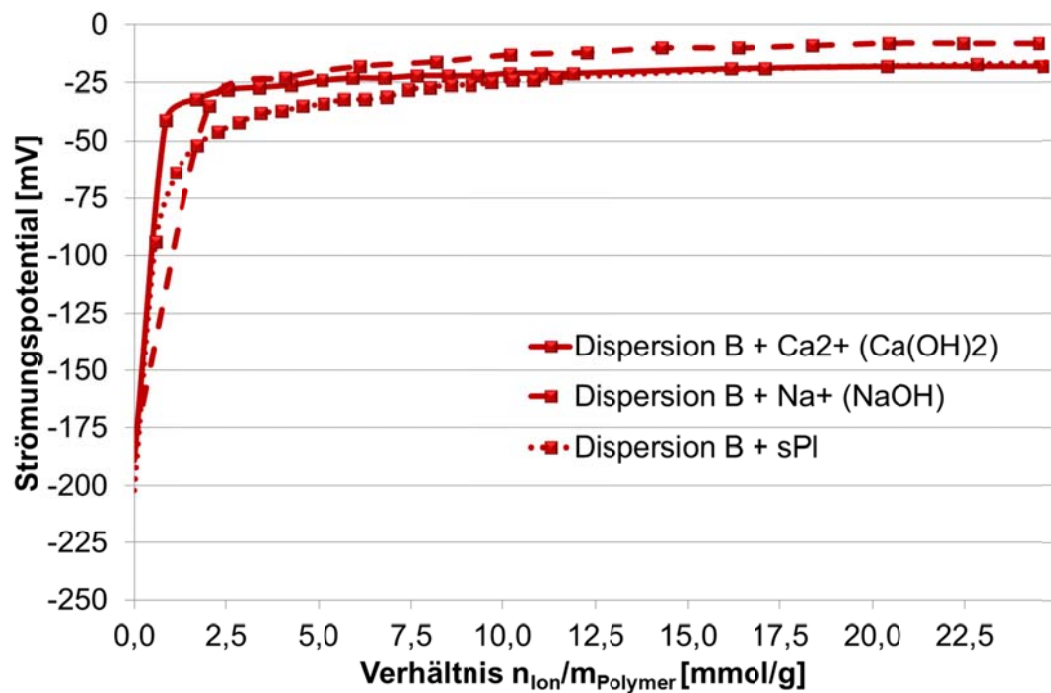


Abbildung 5-36: Änderung des Strömungspotentials der Polymerdispersion B-VAc/E bei Zugabe verschiedener Elektrolytlösungen

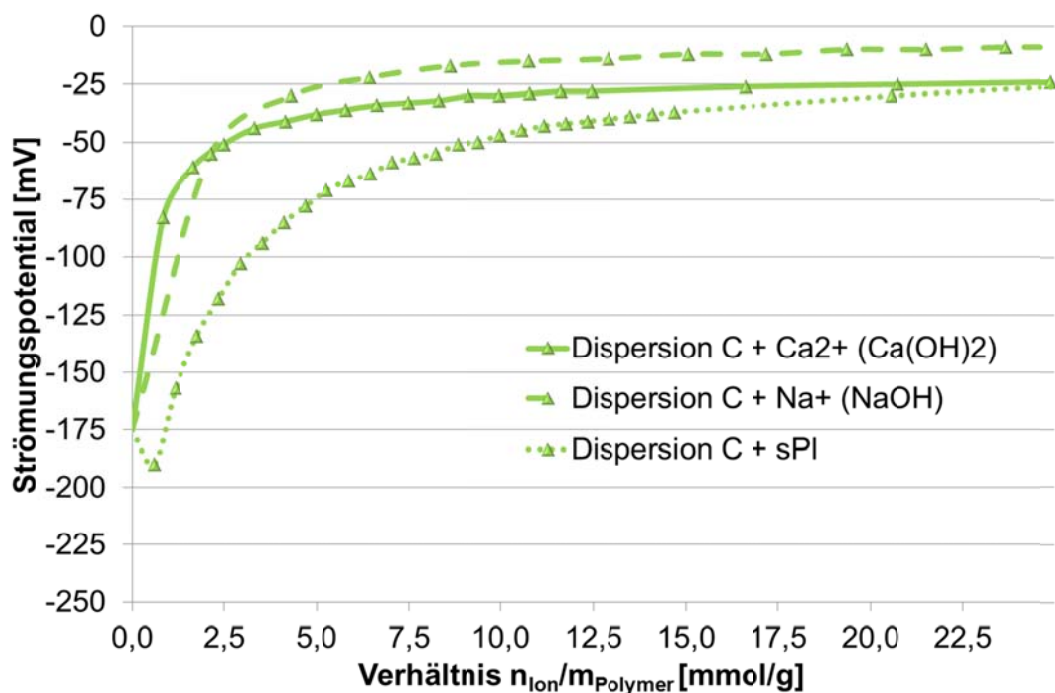


Abbildung 5-37: Änderung des Strömungspotentials der Polymerdispersion C-VCE bei Zugabe verschiedener Elektrolytlösungen

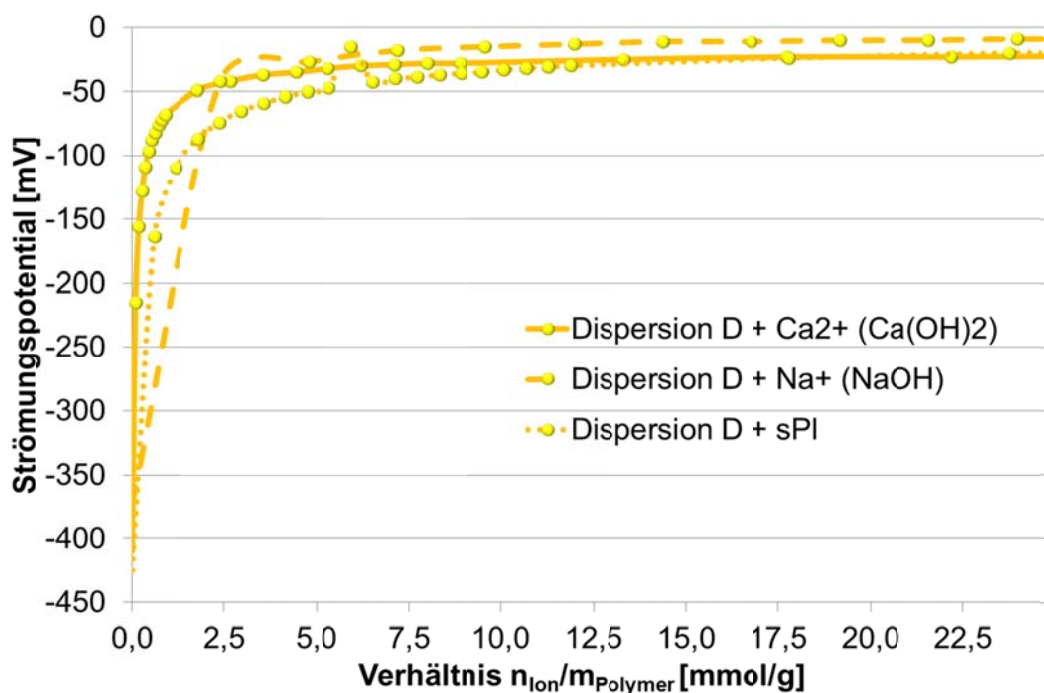


Abbildung 5-38: Änderung des Strömungspotentials der Polymerdispersion D-SA bei Zugabe verschiedener Elektrolytlösungen

Über die Änderung des Strömungspotentials ließen sich qualitative Vergleiche zwischen den unterschiedlichen Polymeren und ihrer Interaktion mit den verschiedenen Ionen der Porenlösung anstellen. Dass dieser Wert jedoch kein quantitatives Maß für die Oberflächenladung ist, zeigt allein die Tatsache, dass für deionisiertes Wasser ein Strömungspotential von

ca. -1000 mV gemessen wird, wohingegen Lösungen mit einer Vielzahl von Ladungsträgern deutlich geringere Potentiale aufweisen (siehe Tabelle 5-24). Erst mit Hilfe der Polyelektrolyttitration, wie sie in Kapitel 4.1.6 beschrieben ist, lassen sich die Ladungen gelöster Wirksubstanzen oder dispergierter Partikel auch quantitativ bestimmen.

Die Schwierigkeit bei Ermittlung der Oberflächenladungen der PVOH-stabilisierten Polymerdispersionen durch die Ladungstitration besteht darin, dass die Ladungen größtenteils erst im alkalischen Milieu der Zementleimporenlösung durch die Ionisierung funktioneller Gruppen entstehen. Der Ionisationsprozess verläuft beispielsweise für Acetatgruppen, wie sie der Polyvinylalkohol oder die VAc/E-Dispersionspartikel besitzen, wie folgt.

Die CH_2 -Verbindung in der α -Position (bezogen auf die Acetatgruppen) besitzt saure Eigenschaften und gibt im alkalischen Milieu ein acides Wasserstoffatom ab. Dadurch erfolgt entsprechend der folgenden Reaktion die Ionisierung [105].

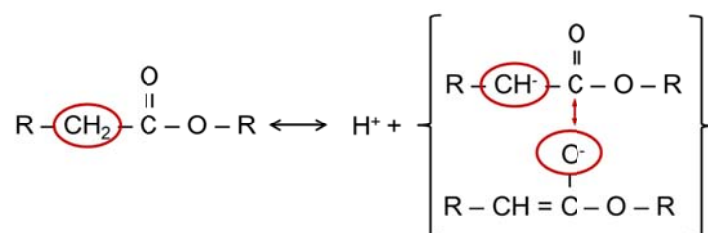


Abbildung 5-39: Ionisation der Acetatgruppen im alkalischen Milieu (nach [105])

Folglich müssen auch die PCD-Messungen in dieser Umgebung stattfinden, um realistische Werte für die Ladungen zu erhalten. Allerdings musste berücksichtigt werden, dass sich die Messwerte aus der Gesamtheit aller auftretenden Ladungen, egal ob es sich um Partikelladungen oder die Ladungen gelöster Wirksubstanzen handelte, was auch die Ionen der Porenlösung einschließt.

Aus diesem Grund wurde zunächst der Ladungsbedarf der Ionen der Porenlösung messtechnisch bestimmt und die Ladung zu -0,74 C je Gramm gelöster Wirksubstanz berechnet.

Die Messung der Polymerdispersionen erfolgte in Gemischen aus Wasser und echter Porenlösung (ePI), deren Porenlösungsgehalt sukzessive erhöht wurde, wodurch die Ionenstärke und der Ladungsbedarf der Flüssigphase anstiegen. Dieser Ladungsbedarf wurde für die Flüssigphase in sogenannten „Nullmessungen“ bestimmt.

Bei der Berechnung der Ladungen der PVOH-Lösungen und der Polymerdispersionen wurden die Messwerte entsprechend der Zugabemenge der Porenlösung um diesen Ladungsbedarf korrigiert. Die Kompensation von Ladungen durch mögliche Komplexbildungsreaktionen fand keine Berücksichtigung, da nicht bekannt ist, wie stabil derartige Komplexe sind und in welchem Maße Ladungen dadurch neutralisiert werden. Vor dem Hintergrund der notwendigen Verdünnung, um die Ladungstitrationen überhaupt messtechnisch realisieren zu können, ist jedoch zu bezweifeln, dass sich stabile Komplexe ausbilden konnten. Eine tatsächlich Quantifizierung der Anzahl funktioneller Gruppen wie sie bspw. in [106] oder in [107] für Polycarboxylate vorgenommen wurde, war folglich nicht möglich. Dennoch konnten die Verläufe der Messkurven, dargestellt in den Abbildungen 5-40 bis 5-46, semi-quantitativ über den Anstieg der linearen Trendlinien ausgewertet werden.

Der Vergleich der beiden VAc/E-Dispersionen zeigte, dass ein erhöhter PVOH-Gehalt, wie er in der Dispersion B-VAc/E vorlag, zu deutlich höheren Oberflächenladungen bei gleicher Ionenstärke der Flüssigphase führte. Aufgrund des erhöhten Ladungsbedarfs musste für die

Dispersion B-VAc/E ein engerer Messbereich für die Titration und eine andere Einteilung der Abszisse gewählt werden. Tatsächlich entspricht das Verhältnis der Polyvinylalkohole $\text{PVOH}_{\text{Dispersion A}}/\text{PVOH}_{\text{Dispersion B}} = 1,83 / 3,25 = 0,56$ in der Größenordnung dem Verhältnis der negativen Anstiege m_A und m_B zueinander ($m_A/m_B = 0,52/1,18 = 0,44$). Demnach bewirkte die doppelte Menge PVOH eine etwa doppelt so hohe Ladung. Es ist jedoch anzunehmen, dass sich auch die Polymerpartikeloberflächen aufgrund der Desorption von PVOH bei der Verdünnung der Dispersionen in direktem Kontakt zur Porenlösung befanden. Folglich haben die ionisierbaren Gruppen der VAc/E-Polymere selbst ebenfalls einen Anteil an der Gesamtladung des Systems. Insbesondere der Vergleich mit der Polymerdispersion D-SA zeigte, dass nicht allein der PVOH-Gehalt, welcher in dieser Dispersion bei 4,41 % liegt, die Ladung bestimmt. Wenn dem so wäre, müssten hier deutlich höhere Werte gemessen worden sein, als für die VAc/E-Dispersionen. Die Messwerte zeigten jedoch, dass der negative Anstieg der Kurve einen kleineren Wert annimmt, als der Anstieg der Dispersion B-VAc/E. Es ist also davon auszugehen, dass die Dispersion B-VAc/E deutlich mehr ionisierbare Acetat-Gruppen an den Partikeloberflächen aufweist, als die Dispersion D-SA Carboxylgruppen besitzt.

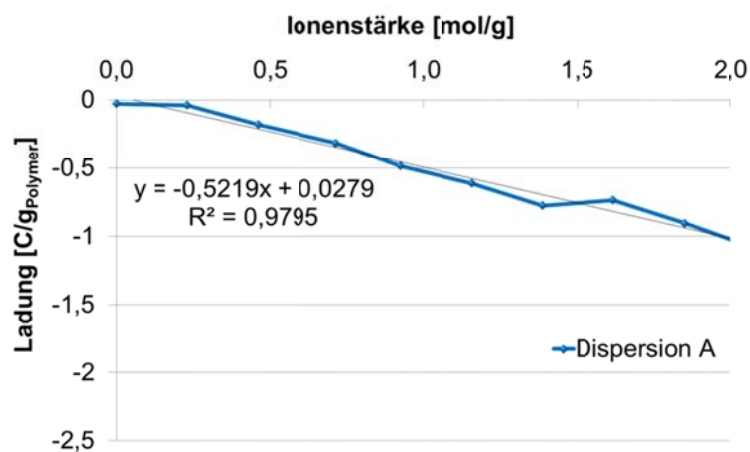


Abbildung 5-40: Gesamtladung der Dispersion A-VAc/E

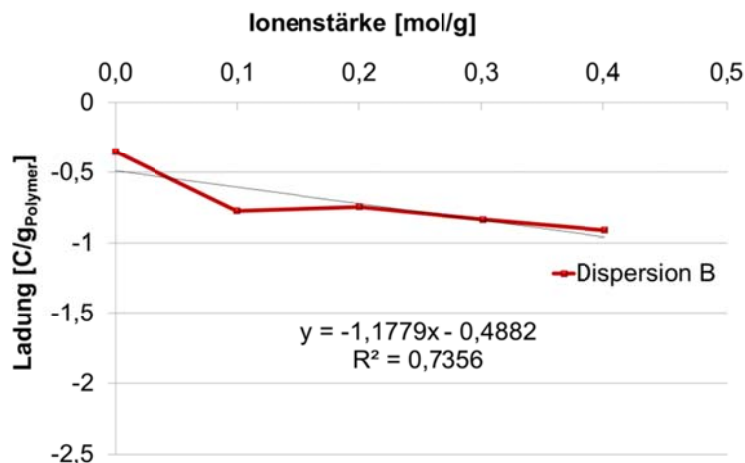


Abbildung 5-41: Gesamtladung der Dispersion B-VAc/E

Für die Dispersion C-VCE musste aufgrund des erhöhten Ladungsbedarfs ein deutlich engerer Messbereich für die Titration gewählt werden, weshalb nicht nur für die Abszisse sondern auch für die Ordinate eine andere Einteilung gewählt wurde. Die Ladung der z. T. anionisch stabilisierten Dispersion war erwartungsgemäß deutlich höher als die der ausschließlich mit dem Schutzkolloid stabilisierten Polymerdispersionen.

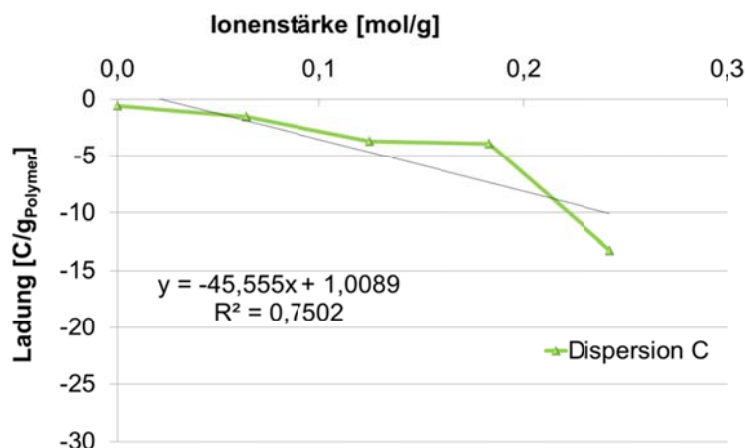


Abbildung 5-42: Gesamtladung der Dispersion C-VCE

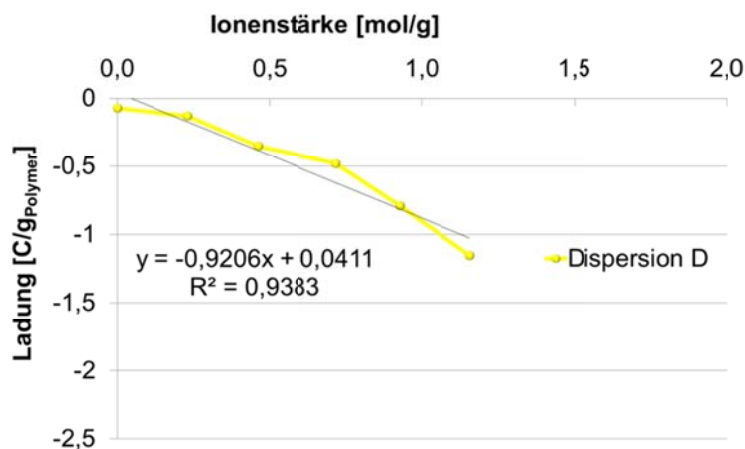


Abbildung 5-43: Gesamtladung der Dispersion D-SA

Im alkalischen Milieu eines Zementleimes weisen die Dispersionen durch die Ionisation funktioneller Gruppen der Schutzkolloide und der Polymerpartikeloberflächen eine deutlich höhere Ladungsdichte auf als im neutralen Medium. Liegen ausreichend viele dieser funktionellen Gruppen in der Lösung vor, steht der Komplexierung von Calcium-Ionen in einem Maße, welches die Destabilisierung der Polymeren Partikel zur Folge hat, theoretisch nichts im Wege. Dennoch kann auf Grundlage dieser Ergebnisse keine Aussage über die Anzahl der ionisierten Gruppen getroffen werden. Aufgrund der messtechnisch notwendigen, hohen Verdünnung der Proben ließ sich das Desorptionsverhalten der Polyvinylalkoholmakromoleküle von den Partikeloberflächen, wie es im Zementleim passieren würde, nicht abbilden. Hinzu kommt, dass die hier aufgeführten Ergebnisse nicht in Schutzgasatmosphäre gewonnen wurden. Der Einfluss von CaCO_3 auf die Ladungstitration war auch mit den durchgeführten

„Nullmessungen“ nicht vollständig auszuschließen, da die Gegenwart der Polymere vermutlich auch die Bildung der Carbonate beeinflusst.

Für die Polyvinylalkohole konnte kein linearer Zusammenhang mit einer guten Regression ermittelt werden. Qualitativ wurden im alkalischen Milieu jedoch ebenfalls steigende Ladungen bestimmt, wenn die Ionenstärke zunahm. Teilverseifte Schutzkolloide bilden dabei weit- aus höhere Ladungen aus als vollverseifte, weil sie mehr ionisierbare Acetat-Gruppen besitzen. Ein steigendes Molekulargewicht führte ebenfalls zur Ermittlung einer erhöhten Ladung. Dementsprechend wurden Ordinate und Abszisse für die Darstellung der Ergebnisse der POVH 3-Lösung angepasst.

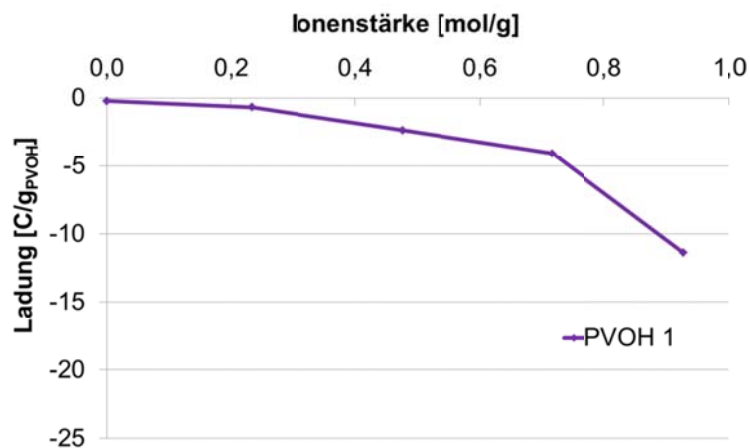


Abbildung 5-44: Ladung des PVOH 1

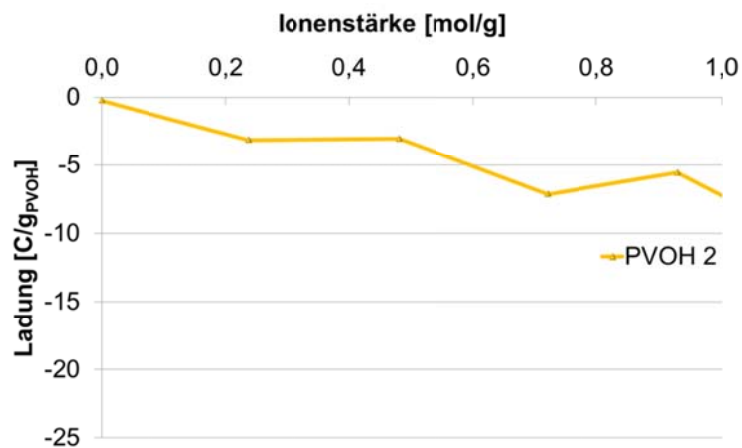


Abbildung 5-45: Ladung des PVOH 2

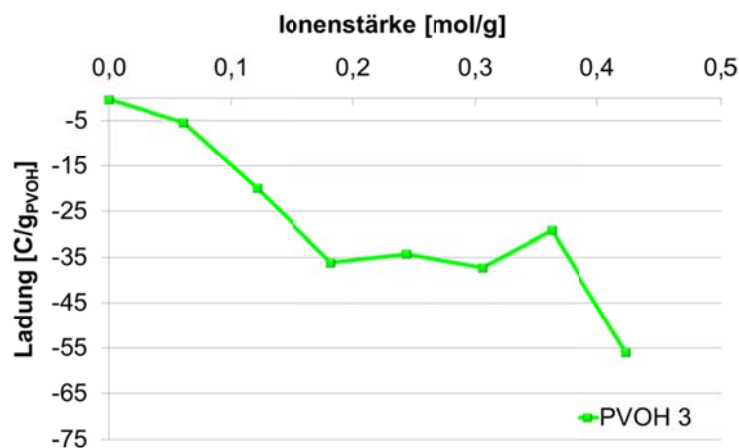


Abbildung 5-46: Ladung des PVOH 3

Fraglich ist, ob der teilverseifte Polyvinylalkohol PVOH 1, der als Schutzkolloid in Polymerdispersionen eingesetzt wird, in der Lage ist, die Calcium-Ionen in der Porenlösung zu komplexieren. Die Voraussetzungen dafür sind negative Ladungen am Makromolekül und ein hohes Molekulargewicht, also eine große Anzahl an funktionellen Gruppen, die mit den zweiwertigen Kationen interagieren. Inwiefern die eingesetzten Polymerdispersionen und Schutzkolloide Einfluss auf die Calciumionenkonzentration in der Zementleimporenlösung nehmen ist u. a. Gegenstand des nächsten Kapitels.

5.3.3 Analyse der Zementleimporenlösung

Zur näheren Analyse der Wechselwirkungen zwischen den Ionen der Zementleimporenlösung und den polymeren Komponenten erfolgten atomemissionsspektroskopische Untersuchungen der Porenlösungen modifizierter Zementleime im Vergleich zur nicht modifizierten Referenz. Die Verläufe der Konzentrationen der Hydroxid-, Calcium-, Natrium-, Kalium- und Sulfationen wurden über einen Zeitraum von 24 Stunden betrachtet. Die nachfolgenden Diagramme (Abbildungen 5-49 bis 5-55) veranschaulichen den Einfluss der Dispersionspartikel und der löslichen Schutzkolloide, wobei die Standardabweichungen aller Messungen zwischen 0,1 und 3 mmol lagen. Abweichungen von der Nullprobe, die in diesem Bereich lagen, wurden als nicht signifikant betrachtet. Zur Relation der verschiedenskalierten Diagramme untereinander ist ein 50 mmol/l umfassender Bereich farbig hinterlegt. Die genannten Elemente werden im Ergebnis der Untersuchungen als Oxide ausgegeben, so dass nicht klar ist, in welcher Form sie tatsächlich in der Porenlösung vorliegen, als frei bewegliche Ionen oder möglicherweise komplexiert.

Für die Calciumionen wurde eine Erhöhung der Konzentration innerhalb der ersten drei Stunden der Hydratation sowohl infolge der PVOH- als auch durch die Dispersionsmodifizierung beobachtet. Die Ausnahme bildet das System 2-Mi, welches den vollverseiften PVOH 2 enthält, dessen Ca^{2+} -Ionenkonzentration zu den frühen Zeitpunkten der Hydratation vergleichbar mit dem nichtmodifizierten System sind.

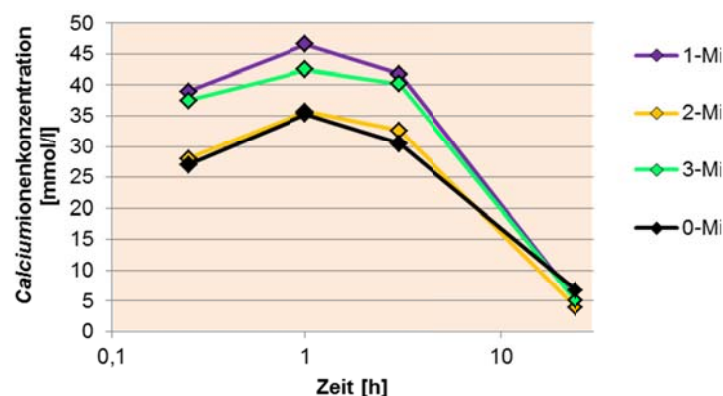


Abbildung 5-47: Entwicklung der Calciumionenkonzentrationen in der Porenlösung PVOH-modifizierter Zementleime im Vergleich zur Referenz 0-Mi

Diese Unterschiede zwischen teilverseiften und vollverseiften Polyvinylalkoholen lassen sich auf den unterschiedlichen Restgehalt an Acetatgruppen zurückführen. Der geringe Anteil an funktionellen Gruppen eines vollverseiften Polyvinylalkohols (PVOH 2) erklärt, warum bei dessen Einsatz keine signifikante Änderung der Calciumionenkonzentration eintritt. Die Zunahme der Calciumionenkonzentration in Zementleimen, die die teilverseiften Polyvinylalkohole PVOH 1 und PVOH 3 enthalten, lässt in Kombination mit den Ergebnissen der Wärmeflusskalorimetrie (Kapitel 4.5.1) den Schluss zu, dass zwar vermehrt Ionen in Lösung gehen können, sich diese nach Erreichen der Sättigungskonzentration jedoch nicht zu Hydratphasen umwandeln. Dieser Umstand spricht dafür, dass sich das Lösungsgleichgewicht verschiebt, was wiederum mit der Komplexbildung der Calciumionen erklärt werden kann. In [108] konnte GÖBEL mit Hilfe von Löslichkeitsversuchen zeigen, dass sich das Lösungsgleichgewicht in $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Lösungen verschiebt, wenn Polyvinylalkohole hinzugegeben werden. Für die dort vorgestellten Untersuchungen wurden dieselben PVOHs verwendet, wie sie in der vorliegenden Arbeit zum Einsatz kamen. Wie die Abbildung 5-48 zeigt, werden mehr Calciumionen in der Lösung detektiert, wenn der PVOH-Gehalt steigt. Dies spricht für die Komplexbildung der Ca^{2+} -Ionen, die für die Löslichkeitsbilanz des Portlandzements nicht mehr zur Verfügung stehen. Diese Störung des Gleichgewichts wird durch das Nachlösen der Ionen kompensiert, so dass zusammen mit den gebundenen Ionen eine höhere Ionenkonzentration in der Lösung bestimmt wird. Zudem ließ sich die Abhängigkeit der Komplexbildung vom Verseifungsgrad bestätigen.

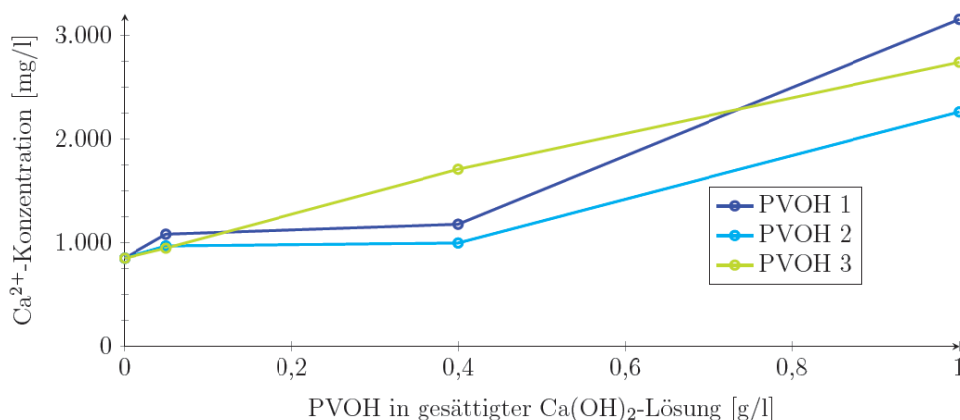


Abbildung 5-48: Calciumionenkonzentration in gesättigter $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Lösung unter Zugabe verschiedener Polyvinylalkohole [108]

Gleiches konnte aus den Porenlösungsanalysen geschlossen werden. Offenbar muss die Menge komplexierter Calciumionen nachgelöst werden, damit die Lösung wieder im Gleichgewicht ist. In Summe befanden sich deshalb deutlich mehr Ionen in den Porenlösungen der modifizierten Leime als in der Referenzporenlösung. Der Einfluss des Molekulargewichtes des Polyvinylalkohols scheint bei diesen Prozessen eine untergeordnete Rolle zu spielen. Die Ergebnisse für die dispersionsmodifizierten Leime entsprachen den zuvor vorgestellten Analysen weitestgehend (Abbildung 5-49). Auffällig war, dass die Konzentration nach dreistündiger Hydrationsdauer der Leim A-Mi, B-Mi und D-Mi weiterhin zunahm. Denkbar wäre neben der Ca^{2+} -Komplexierung durch den als Stabilisator eingesetzten Polyvinylalkohol auch eine zusätzliche Interaktion der Ionen mit ionisierten Endgruppen der Polymerpartikel selbst. Nach 24-stündiger Hydratation entspricht der Calciumionengehalt der modifizierten Proben weitestgehend dem Gehalt der Referenz.

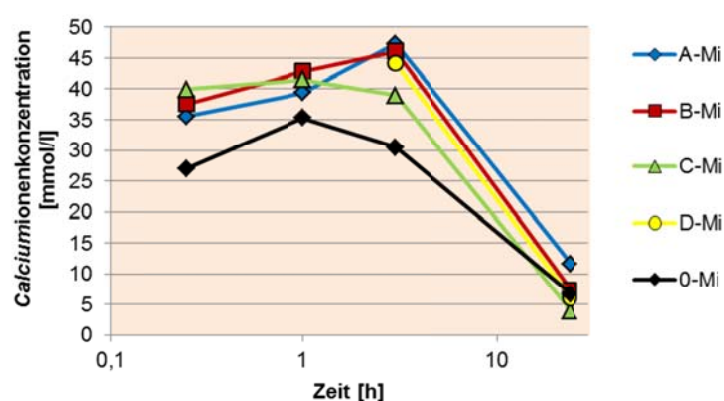


Abbildung 5-49: Entwicklung der Calciumionenkonzentrationen in der Porenlösung dispersionsmodifizierter Zementleime im Vergleich zur Referenz 0-Mi

Auch die Sulfationenkonzentration erfuhr, wenn auch in deutlich geringerem Maße, sowohl durch die Zugabe der PVOHs (Abbildung 5-50), als auch durch die Polymerdispersionen (Abbildung 5-51) eine Beeinflussung. Die Werte lagen für alle Systeme in den ersten drei Stunden der Hydratation unterhalb der Konzentration der Referenz. Lediglich der Einfluss des vollverseiften PVOH 2 war vernachlässigbar gering. Das anionische Tensid der Dispersion C-VCE änderte an der geringeren Sulfationenkonzentration ebenfalls nichts, der Verlauf entspricht den Kurven der anderen drei dispersionsmodifizierten Leime, bei denen die Dispersionen ausschließlich PVOH enthielten.

Da der Verbrauch des Sulfates den Wärmeflussmessungen zufolge erst nach etwa 18-stündiger Hydratation verstärkt einsetzte, war nach dreistündiger Hydratation nicht von einem erhöhten Umsatz auszugehen. Vielmehr scheint ein vermindertes Inlösungsgehen der Ionen ursächlich zu sein, das offenbar mit der Lösungsbilanz des Gesamtsystems zusammenhängt. In Gegenwart der polymeren Systeme schienen bevorzugt die Erdalkalien in Lösung zu gehen, wodurch das Lösen des Sulfatträgers gehemmt wurde. Nach 24 Stunden entsprachen die Sulfationenkonzentration, wie auch der Calciumionengehalt der modifizierten Proben wieder den Werten, die für die Referenz bestimmt wurden.

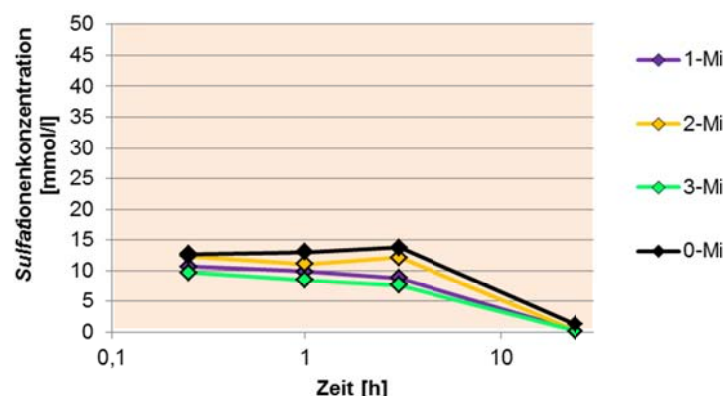


Abbildung 5-50: Entwicklung der Sulfationenkonzentrationen in der Porenlösung PVOH-modifizierter Zementleime im Vergleich zur Referenz 0-Mi

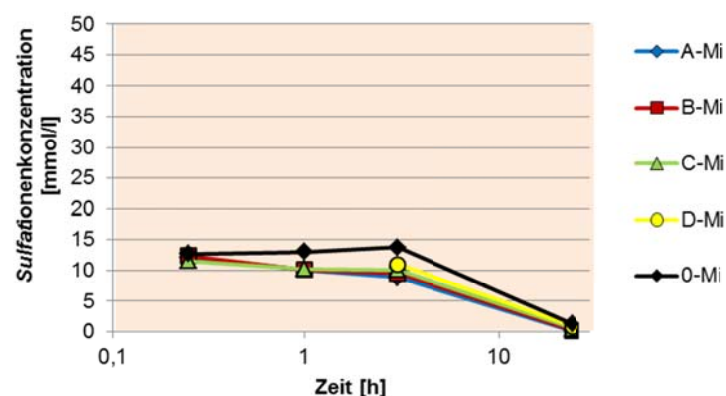


Abbildung 5-51: Entwicklung der Sulfationenkonzentrationen in der Porenlösung dispersionsmodifizierter Zementleime im Vergleich zur Referenz 0-Mi

Das Lösungsverhalten der Natriumionen (Abbildung 5-52 und Abbildung 5-53) scheint durch die Modifikationen innerhalb der ersten drei Stunden nicht signifikant beeinflusst worden zu sein. Nur für das System C-Mi wurden deutlich erhöhte Natriumionenkonzentrationen zu allen Untersuchungszeitpunkten festgestellt, was mit dem anionischen Tensid Laurat zusammenhängt. Eine verstärkte Affinität der Dispersionspartikel zu den Natriumionen wurde durch die Strömungspotentialmessungen ausgeschlossen, diese war vergleichbar mit den drei anderen Polymerdispersionen. Untersuchungen des Serums bestätigten vielmehr die Annahme, dass durch die Zugabe dieser Polymerdispersion zusätzlich Natriumionen eingetragen wurden. Durch den hohen Polymergehalt der modifizierten Leime von 15 % bezogen auf den Zement steigt die Gesamtnatriumionenkonzentration merklich. Die chemische Analyse des Serums befindet sich im Anhang **A38**. Basierend auf diesen Ergebnissen wurde die Annahme getroffen, dass es sich bei dem verwendeten anionischen Tensid um Natriumlaurylsulfat handelt. Der Verbrauch der Calcium- und Sulfationen beim Hydratphasenwachstum und die Komplexbildung der Erdalkalien ermöglichten offenbar eine höhere Lösungsrate der Alkalien zu späteren Zeitpunkten. So erhöhte sich nach 24-stündiger Hydratation der Alkali-Gehalt (sowohl Na^+ als auch K^+) in allen untersuchten Porenlösungen deutlich, wobei die zur Modifikation eingesetzten polymeren Systeme im Vergleich zur Nullprobe nochmals eine Steigerung bewirkten (Abbildung 5-54 und Abbildung 5-55).

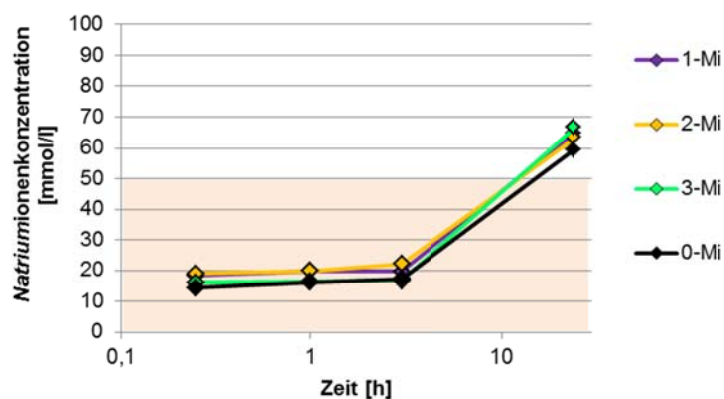


Abbildung 5-52: Entwicklung der Natriumionenkonzentrationen in der Porenlösung PVOH-modifizierter Zementleime im Vergleich zur Referenz 0-Mi

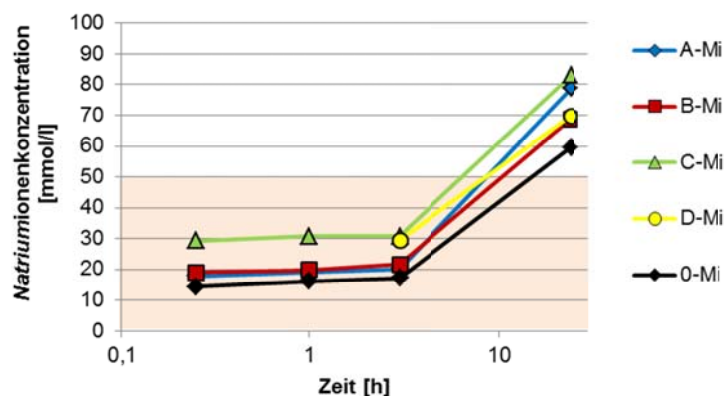


Abbildung 5-53: Entwicklung der Natriumionenkonzentrationen in der Porenlösung dispersionsmodifizierter im Vergleich zur Referenz 0-Mi

Die Ursachen für den geringeren Kaliumionengehalt der Porenlösung des Systems 3-Mi innerhalb der ersten drei Stunden konnte nicht hinreichend geklärt werden. Analysenfehler sind jedoch aufgrund der Doppelbestimmung auszuschließen.

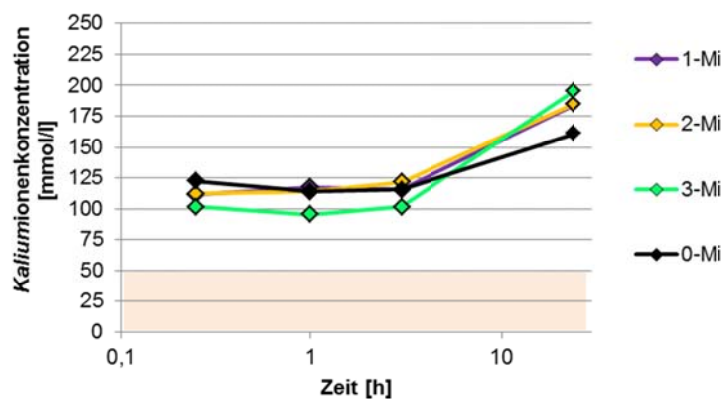


Abbildung 5-54: Entwicklung der Kaliumionenkonzentrationen in der Porenlösung PVOH-modifizierter Zementleime im Vergleich zur Referenz 0-Mi

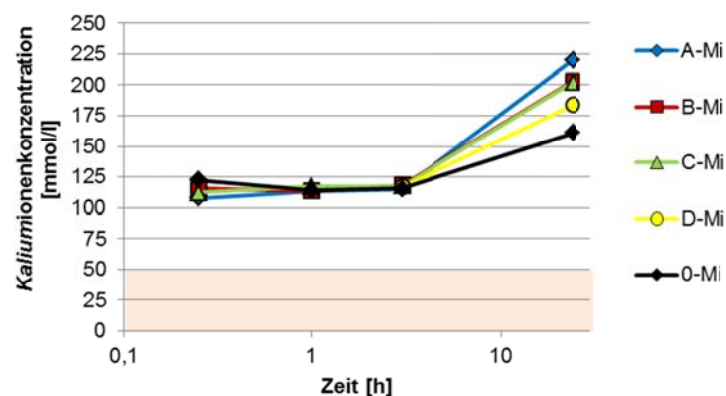


Abbildung 5-55: Entwicklung der Kaliumionenkonzentrationen in der Porenlösung dispersions-modifizierter Zementleime im Vergleich zur Referenz 0-Mi

Die Bestimmung der Hydroxidionenkonzentration von Porenlösungen reiner Zementleime erfolgt am F. A. Finger-Institut für Baustoffkunde üblicherweise über den Verbrauch von 0,05 molarer Salzsäure bei der Titration gegen bestimmte pH-Werte. Diese Vorgehensweise war jedoch nicht mehr anwendbar, sobald gelöste Polymere in der Porenlösung vorlagen, was sich bei Filtergrößen von 22 μm bzw. 45 μm nicht vermeiden ließ. Die Ergebnisse, die bei derartigen Versuchen erhalten wurden, waren widersprüchlich bzw. konnten für manche Systeme überhaupt keine Werte bestimmt werden. Die Berechnung der Hydroxidionenkonzentrationen erfolgte aus diesem Grund auf Grundlage gemessener pH-Werte (Abbildung 5-56 und Abbildung 5-58). Es wird jedoch angenommen, dass auch hier Wechselwirkungen zwischen den Polymeren und der Oberfläche der Messsonde nicht auszuschließen sind.

Während die Konzentration der Hydroxidionen zu frühen Zeitpunkten der Hydratation durch die Zugabe von löslichen und partikulären Polymeren im Vergleich zur Referenz abnahm, stieg nach 24-stündiger Hydratation die Hydroxidionenkonzentration dieser Systeme deutlich an und überstieg teilweise die Werte, die für die Nullprobe bestimmt wurden. Dieser Anstieg korrelierte mit dem erhöhten Gehalt der Alkalien zu diesem Zeitpunkt. Auffällig entwickelte sich insbesondere die Ionenkonzentration des Systems 2-Mi, welches den vollverseiften PVOH 2 enthält, die zu den frühen Zeitpunkten der Hydratation noch vergleichbar mit dem nichtmodifizierten System war, nach 24 Stunden den Referenzwert jedoch deutlich überstieg.

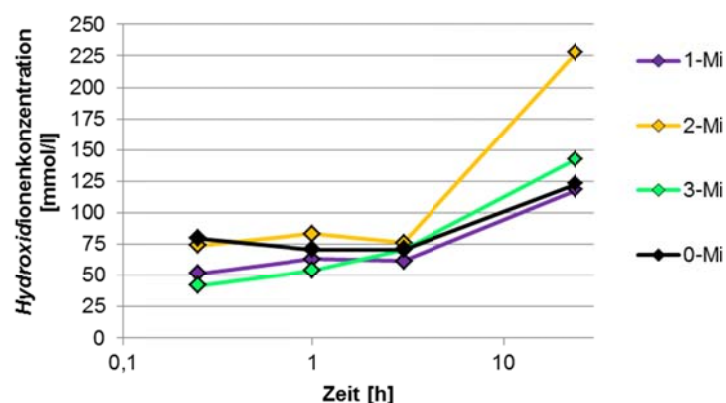


Abbildung 5-56: Entwicklung der Hydroxidionenkonzentrationen (berechnet) in der Porenlösung PVOH-modifizierter Zementleime im Vergleich zur Referenz 0-Mi

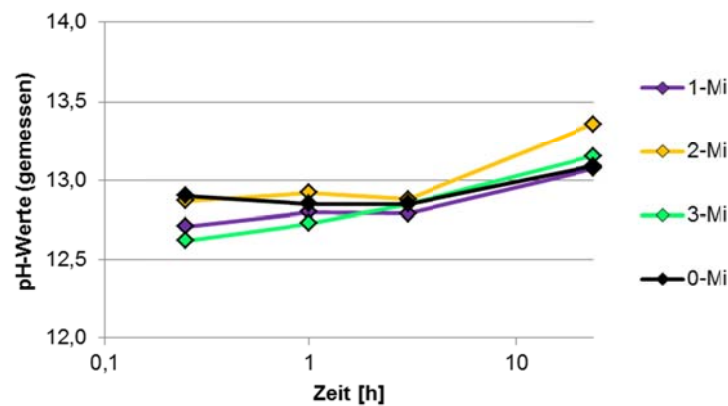


Abbildung 5-57: Entwicklung der pH-Werte (gemessen) in der Porenlösung PVOH-modifizierter Zementleime im Vergleich zur Referenz 0-Mi

Die anfängliche Reduzierung konnte auf die geringen pH-Werte der Polymerdispersionen zurückgeführt werden, die sich bei den gewählten Polymergehalten von 15 % bezogen auf den Zement auch auf die pH-Werte und somit auf die Hydroxidionenkonzentrationen der modifizierten Leime auswirkten. Für die Polymerdispersionen wurden folgende pH-Werte bestimmt:

- Dispersion A-VAc/E: $\text{pH}_A = 4,3$
- Dispersion B-VAc/E: $\text{pH}_B = 3,2$
- Dispersion C-VCE: $\text{pH}_C = 2,1$
- Dispersion D-SA: $\text{pH}_D = 5,2$

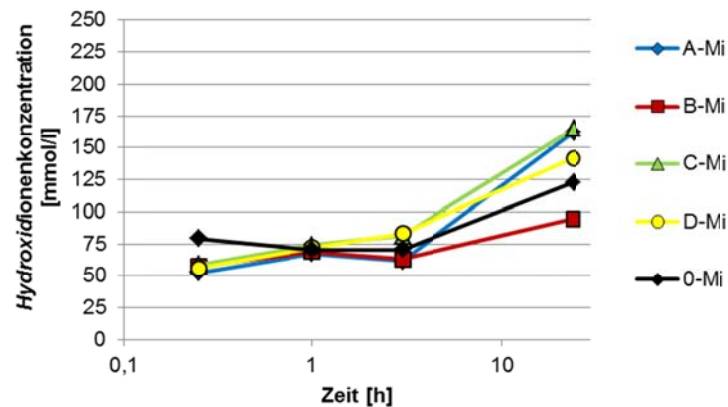


Abbildung 5-58: Entwicklung der Hydroxidionenkonzentrationen (berechnet) in der Porenlösung dispersionsmodifizierter Zementleime im Vergleich zur Referenz 0-Mi

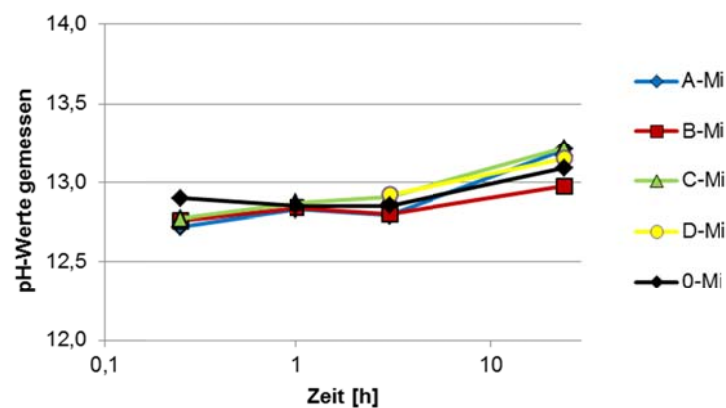


Abbildung 5-59: Entwicklung der pH-Werte (gemessen) in der Porenlösung dispersionsmodifizierter Zementleime im Vergleich zur Referenz 0-Mi

Um die Ursache für die widersprüchlichen Ergebnisse, die in [68] für ähnliche polymere Systeme veröffentlicht wurden, zu ermitteln, wurden im Rahmen der vorliegenden Arbeit exemplarisch die Systeme A-Mi, B-Mi und die Referenz 0-Mi nach einstündiger Hydratation, basierend auf einer alternativen Methode zur Porenlösungsgewinnung, untersucht. Dieses Verfahren entstammt der oben genannten Dissertation und ist im Kapitel 5.2.3 bereits erläutert worden. Durch die Ergänzung der eigenen Untersuchungen mit den im Folgenden aufgeführten Analysen ließen sich direkte Vergleiche zwischen den Ergebnissen der beiden Arbeiten anstellen. Für die ergänzenden Untersuchungen musste eine neue Charge Zement verwendet werden, so dass die Ergebnisse nicht identisch sind mit den zuvor dargestellten Werten. Aus diesem Grund wurden die Porenlösungen zunächst noch einmal nach eigener Vorschrift gewonnen. Die Effekte, die beobachtet werden konnten, sind dieselben, wie sie bereits beschrieben wurden. Diese Ergebnisse, dargestellt in Abbildung 5-60 bilden im Folgenden die Grundlage für einen Vergleich der verschiedenen Präparationsmethoden. So konnte beispielsweise gezeigt werden, dass die Wahl des Spritzenvorsatzfilters (Filtergröße) nur einen marginalen Einfluss auf die Analysen hatte.

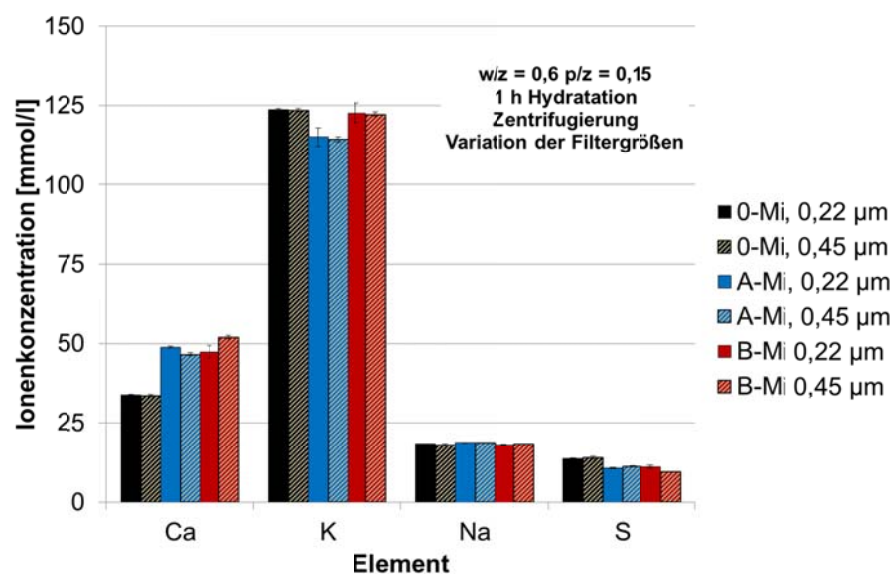


Abbildung 5-60: Gewinnung der Porenlösung mittels Zentrifugierung, Variation der Filtergrößen

Einen größeren Einfluss hat die Methode zur Gewinnung der Porenlösung selbst. So wurden deutlich weniger Calciumionen detektiert, wenn die Gewinnung durch das Aufbringen eines Vakuums erfolgte (Abbildung 5-61). Tendenziell wurden zwar ebenfalls mehr Ca^{2+} -Ionen in A-Mi und B-Mi als in 0-Mi bestimmt, aber ein Großteil verblieb dem Anschein nach im Filterkuchen. Im Gegenzug stieg die Konzentration der leichter löslichen Alkalien.

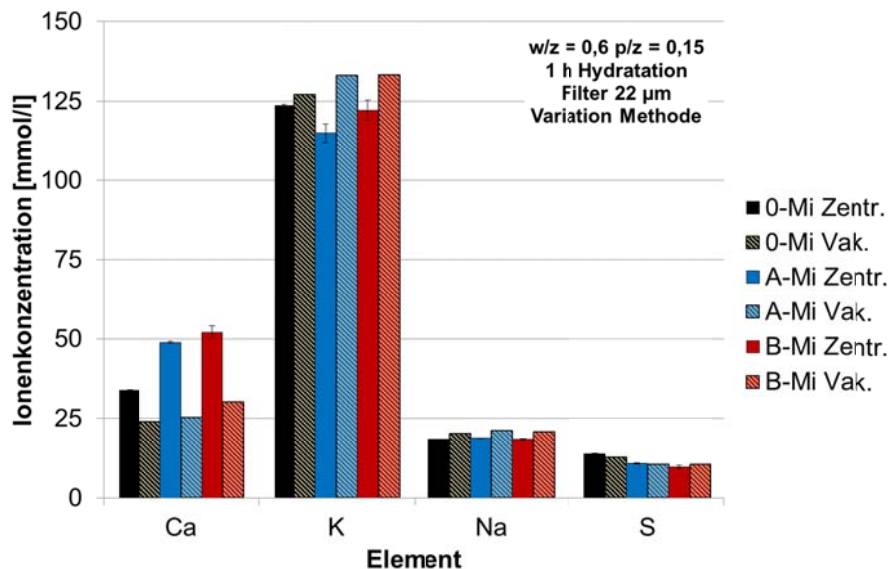


Abbildung 5-61: Methodenvergleich – Gewinnung der Porenlösung durch Zentrifugierung (Zentr.) und durch das Ziehen von Vakuum

Die Anpassung der w/z - und p/z -Werte an die Parameter wie sie in [68] gewählt wurden ($w/z = 0,5$ und $p/z = 0,05$), ermöglichte abschließend die Wirkungsweisen von VAc/E-Dispersionen bei Verwendung verschiedener Zemente (Abbildung 5-62) zu vergleichen. Es bleibt jedoch anzumerken, dass sich die Polymerdispersionen, insbesondere in Hinblick auf den PVOH-Gehalt unterscheiden. Den Vergleich zeigt die Tabelle 5-25. Inwiefern sich die stöchiometrische Zusammensetzung der Polymerpartikel unterscheidet, konnte nicht beurteilt werden.

Tabelle 5-25: PVOH-Gehalte der Polymerdispersionen

Dispersionen	PVOH-Gehalt [M.-%]
Dispersion A – VAc/E	1,83
Dispersion A – VAc/E – [68]	6,5
Dispersion B – VAc/E	3,25
Dispersion B – VAc/E – [68]	8

Im Vergleich zu den zuvor dargestellten Ergebnissen, die für Zementleime (Milke) mit einem w/z -Wert von 0,6 und einem p/z -Wert von 0,15 erhalten wurden, fällt insbesondere die geringere Calciumionenkonzentration in allen untersuchten Proben auf. Dafür stieg der Gehalt der Alkalien in der Porenlösung merklich an. Der Zusatz der Polymere hat insgesamt einen sehr viel geringeren Einfluss auf die Konstitution der Porenlösung des Zementes. Der Gehalt an Calcium-, Natrium- und Sulfationen ändert sich im Grunde nicht und die Kaliumkonzentration nahm lediglich in Gegenwart der Dispersion A-VAc/E geringfügig ab. Im Vergleich zu den Literaturdaten fiel auf, dass die mit dem Milke-Zement hergestellte Referenz-Leimprobe eine

deutlich geringere Sulfationenkonzentration aufwies, die sich durch die Zugabe der Polymere nicht änderte. Gegenteilig verhält es sich mit den aus der Literatur entnommenen Werten der Leime, die mit dem CEM II 42,5 N der Firma Schwenk hergestellt wurden. Die hohe Sulfationenkonzentration der Nullprobe nahm durch die Zugabe der VAc/E-Dispersionen deutlich ab, was nach JIN [68] im Widerspruch zur Hydratationskinetik und zum Adsorptionsverhalten steht. Er führt diese Diskrepanzen innerhalb der ersten Stunde der Hydratation u. a. auf präparative Einflüsse zurück.

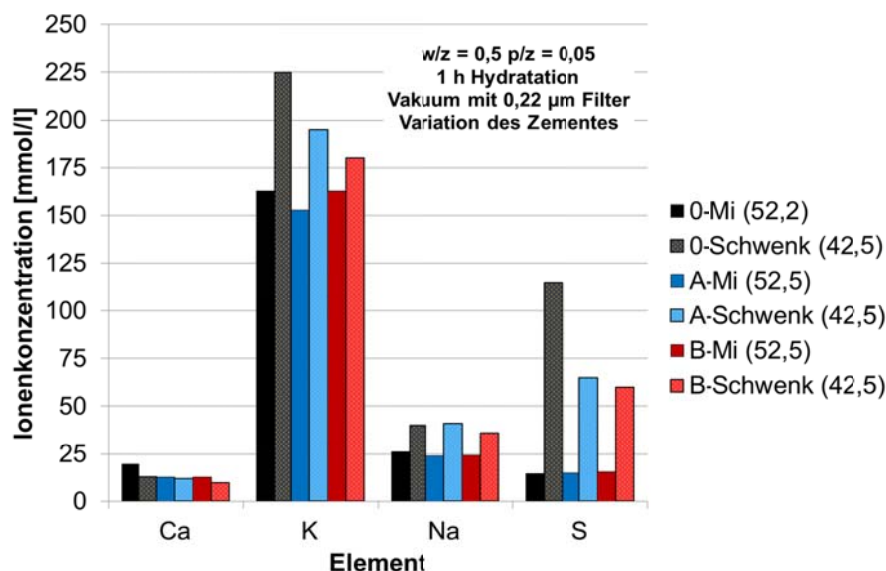


Abbildung 5-62: Vergleich der Ionenkonzentrationen der Leime 0-Mi, A-Mi und B-Mi mit den Literaturwerten aus [68]

Auch wenn aufgrund manch unbekannter Variablen nicht mit Sicherheit gesagt werden kann, was die Gründe für die konträren Ergebnisse sind, lässt sich die Problematik doch eingrenzen. Zum einen konnte in Übereinstimmung mit JIN [68] festgestellt werden, dass die Art der Porenlösungsgewinnung einen erheblichen Einfluss auf die bestimmten Ionenkonzentrationen hat. Die eigenen Untersuchungen zeigten, dass insbesondere der Ca^{2+} -Ionen-Gehalt bei der Gewinnung mittels Vakuum unterschätzt wird, da ein Teil der Ionen im Filterkuchen verbleibt.

Zum anderen ist die Wahl der Parameter ausschlaggebend für die wirksam werdenden Mechanismen. Beispielsweise ließen sich bei einem w/z-Wert von 0,6 und einem hohen Polymergehalt von 15 % bezogen auf den Zement eindeutige, wenn auch methodisch bedingt lediglich geringe Abweichungen zwischen der Calciumionen-Konzentration der Nullprobe und den Konzentrationen in den Porenlösungen der modifizierten Leime feststellen. In Leimen mit w/z = 0,5 und p/z = 0,05 nahm die Konzentration hingegen ab.

5.3.4 Spektralphotometrie

Den Untersuchungen zu den Wechselwirkungen der Polymere mit den mineralischen Komponenten des Zementleimes schließt sich in diesem Kapitel die Quantifizierung der adsorbierten Polymerpartikel an. Dazu erfolgte die Detektion der in der Porenlösung befindlichen, nicht adsorbierten Polymerpartikel über Trübungsmessungen mit Hilfe der Spektralphotometrie.

rie im VIS-Bereich. Die Untersuchungen erfolgten für modifizierte Zement-, Kalksteinmehl- und Quarzleime.

5.3.4.1 Kalibrierkurven der Dispersionen

Um in den Versuchen zur quantitativen Bestimmung des Adsorptionsgrades die Trübung der Flüssigphase einer Polymerkonzentration in g/l zuordnen zu können, wurden zunächst Kalibrierkurven für jede der vier Modelldispersionen erstellt. Geringe Verdünnungsgrade bei der späteren Probenpräparation (vgl. Kapitel 5.2.4.1) haben zur Folge, dass zum Teil sehr hohe Polymerkonzentrationen vorliegen. Aus diesem Grund war es bei der Ermittlung der Kalibrierkurven für die Polymerdispersionen erforderlich, die Entwicklung der Trübung in Abhängigkeit von der Konzentration auch für relativ hohe Feststoffgehalte zu betrachten. Dabei ergeben sich die in den folgenden Abbildungen 5-63 und 5-64 dargestellten nichtlinearen Kurvenverläufe.

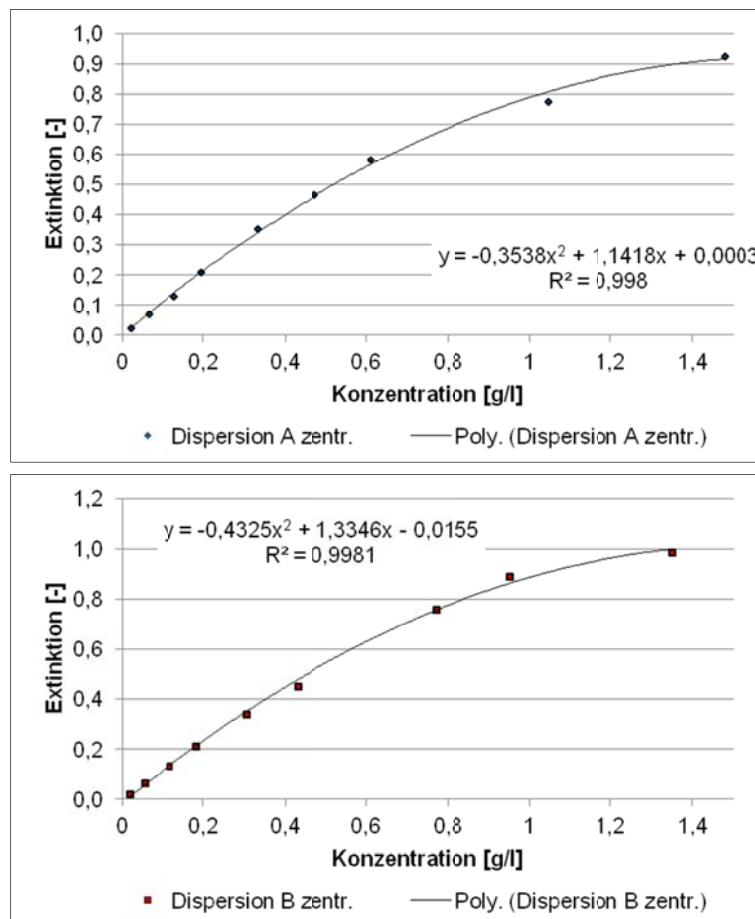


Abbildung 5-63: Kalibrierkurve der Polymerdispersion A-VAc/E und B-VAc/E

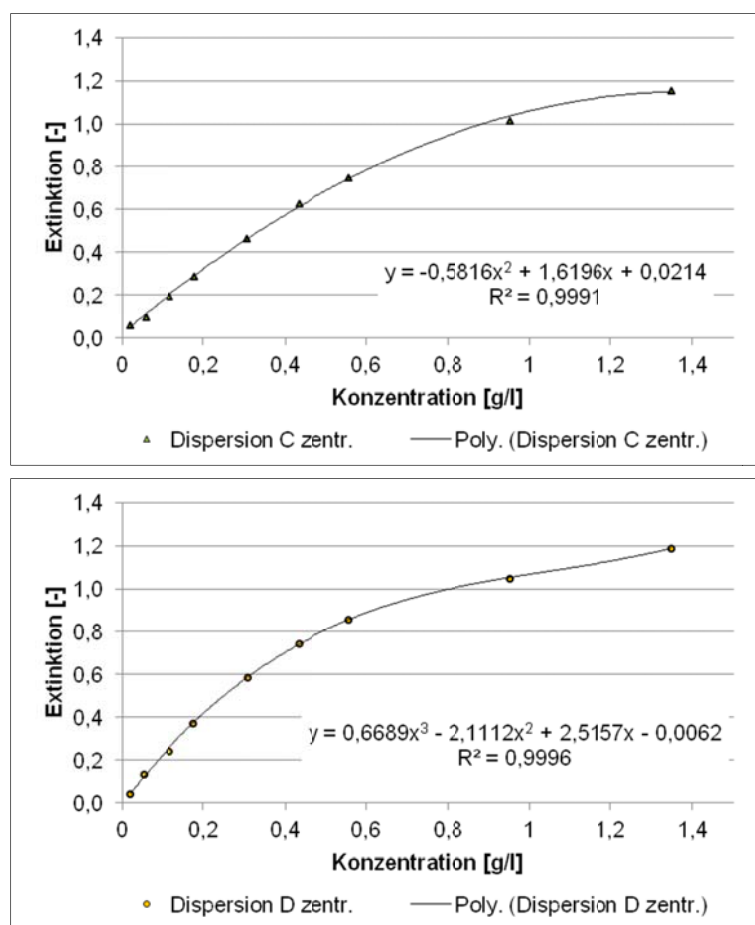


Abbildung 5-64: Kalibrierkurven der Polymerdispersionen C-VCE und D-SA

Bei der Auswertung der ermittelten Trübung des durch Zentrifugierung des Leimes gewonnenen Überstandes waren zwei wesentliche Punkte zu beachten. Zum einen konnte nicht ausgeschlossen werden, dass sich auch mineralische Partikel im Überstand befinden, die eine erhöhte Trübung und somit die Berechnung eines verminderten Adsorptionsgrades zur Folge haben. Die Überprüfung des mineralischen Gehaltes des Überstands über den Glühverlust zeigte, dass bezogen auf die Masse nur wenig mineralisches Material enthalten ist, dessen Einfluss auf die Trübung jedoch erheblich sein kann. So ergaben vergleichende Trübungsmessungen nicht modifizierter Leime, dass auch diese einen Beitrag bei der Berechnung des Adsorptionsgrades haben. Wie hoch dieser Beitrag in modifizierten Systemen ist lässt sich jedoch nicht bestimmen, da hier eine zusätzliche Stabilisierung dafür sorgt, dass sich mehr mineralische Partikel in der Porenlösung befinden als im Überstand eines nicht modifizierten Leimes. Eine weitere Fehlerquelle sind nicht adsorbierte Polymerpartikel, die im Sediment festsitzen und somit als adsorbierte Partikel in die Berechnung eingehen. Zum anderen wurde die Ausgangssituation des Systems durch die Verdünnung stark verändert, um Ergebnisse generieren zu können. So bestand die Möglichkeit, dass eine Desorption bereits adsorbierter Polymerpartikel zur falschen Einschätzung des Adsorptionsverhaltens führte. Aus diesem Grund wurden verschiedene Verdünnungsstufen untersucht und auf Grundlage dieser Werte der Adsorptionsgrad unverdünnter Systeme über Extrapolation berechnet. Obwohl die naheliegende Lösung für dieses Problem die Betrachtung der Porenlösung völlig unverdünnter Systeme wäre, ließen sich die Phasen der modifizierten Leime ohne Verdünnung nicht klar voneinander trennen. Die Abbildung 5-65 zeigt deutlich, dass es durch die

Zentrifugierung zur Anreicherung von Polymerpartikeln an der Grenzschicht zwischen dem Zentrifugat und dem Überstand kommt.



Abbildung 5-65: Polymerschicht auf dem Zentrifugat

Diese Polymere würden bei der Trübungsmessung unberücksichtigt bleiben, was die Überschätzung des Adsorptionsgrads zur Folge hätte. Exemplarisch wurden solche Messungen an modifizierten Zementleimen durchgeführt. Die Ergebnisse werden im nächsten Abschnitt mit den durch Extrapolation ermittelten Adsorptionsgraden verglichen.

5.3.4.2 Quantifizierung der Adsorption

Modifizierte Zementleime

Bei der Betrachtung der Verdünnungsreihen (Abbildungen 5-66 bis 5-69), auf deren Basis die Adsorptionsgrade für unverdünnte Systeme (Tabelle 5-26) berechnet wurden, zeigte sich, dass sich die Adsorption und die Desorption der Polymere ab einem gewissen Verdünnungsgrad etwa im Gleichgewicht befinden. Die Kurven nähern sich asymptotisch einem Grenzwert an. Die angegebenen Standardabweichungen ergeben sich aus doppelt bestimmten Messwerten.

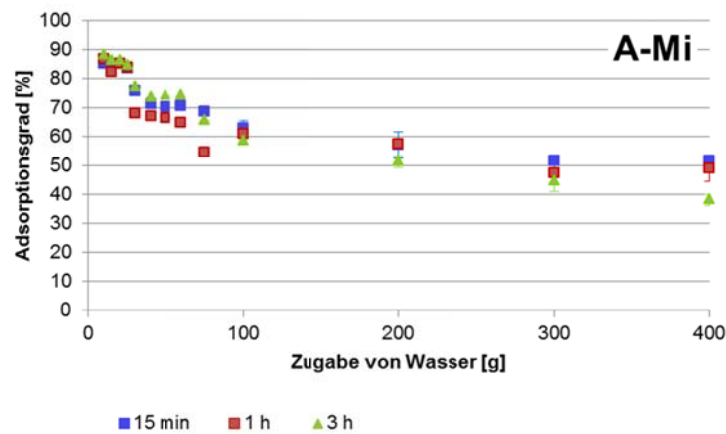


Abbildung 5-66: Verdünnungsreihen zur theoretischen Ermittlung der Adsorptionsgrade des unverdünnten Zementleimes A-Mi – Flüssigphase: Wasser

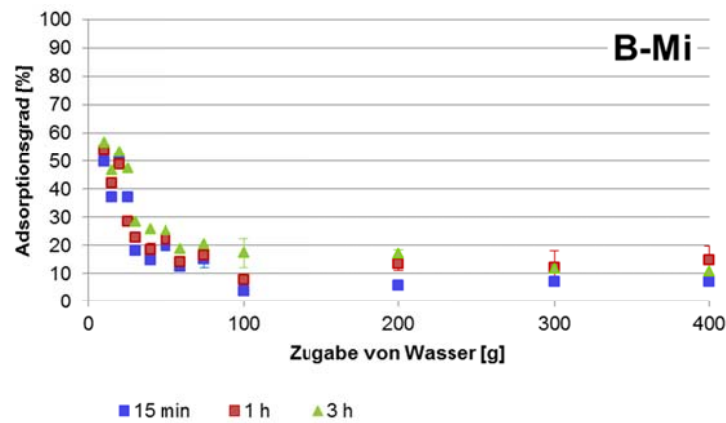


Abbildung 5-67: Verdünnungsreihen zur theoretischen Ermittlung der Adsorptionsgrade des unverdünnten Zementleimes B-Mi – Flüssigphase: Wasser

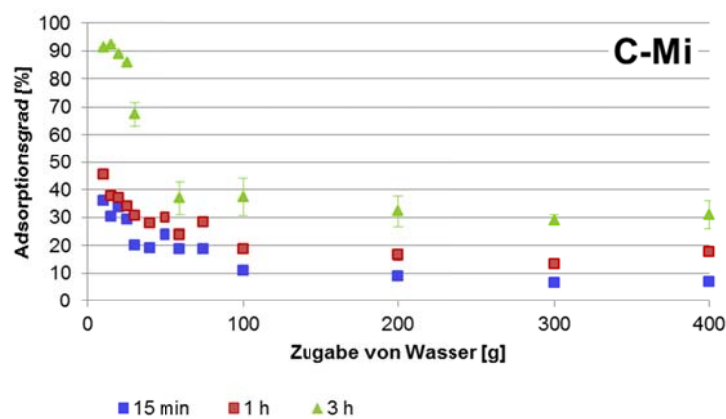


Abbildung 5-68: Verdünnungsreihen zur theoretischen Ermittlung der Adsorptionsgrade des unverdünnten Zementleimes C-Mi – Flüssigphase: Wasser

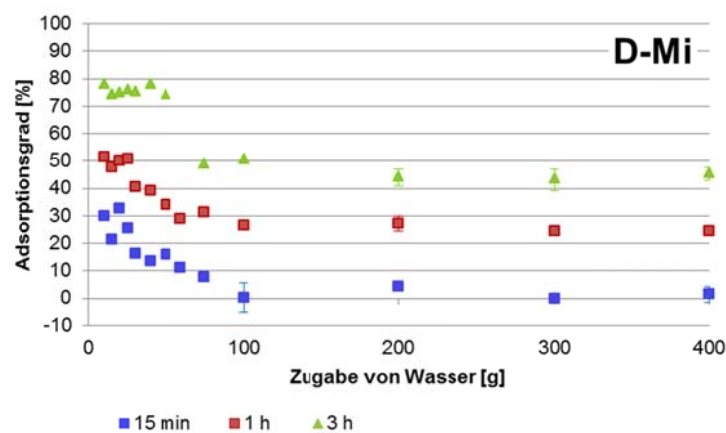


Abbildung 5-69: Verdünnungsreihen theoretischer Ermittlung der Adsorptionsgrade des unverdünnten Zementleimes D-Mi – Flüssigphase: Wasser

In Tabelle 5-26 sind die rechnerisch ermittelten Adsorptionsgrade, die Minimalwerte des Adsorptionsgrades (bei Verdünnung) und der Desorptionsgrad aufgelistet.

Tabelle 5-26: Adsorptions- und Desorptionsgrade der polymermodifizierten Zementleime

Probe	Zeit	Rechnerisch ermittelter Adsorptionsgrad [%]	Minimaler Adsorptionsgrad durch Verdünnung [%]	Differenz [%]	Desorptionsgrad [%]
A-Mi	15 min	86,4	51,8	34,6	41
	1 h	93,7	38,2	55,5	60
	3 h	90,4	47,7	42,7	50
B-Mi	15 min	62,7	7	55,7	88
	1 h	68,2	8	60,2	88
	3 h	79,2	10,7	68,5	86
C-Mi	15 min	40,2	6,7	33,5	83
	1 h	49,5	13,2	36,3	73
	3 h	100,0	29,1	70,9	71
D-Mi	15 min	36,6	0	36,6	100
	1 h	60,9	24,4	36,5	60
	3 h	83,9	43,2	40,7	48,5

Bei der Betrachtung dieser Daten war zunächst auffällig, dass die Polymere der Polymerdispersion D-SA, welche mit 4,41 M.-% bezogen auf die Polymermenge den höchsten Gehalt an Polyvinylalkohol aufweist, nach 15-minütiger Hydratation zwar zu 37 % an den Oberflächen des Zementes adsorbieren, aber auch im gleichen Maße wieder desorbieren. 100% der adsorbierten Partikel desorbierten bei Verdünnung, folglich sind die attraktiven Kräfte zwischen den Polymerpartikeln der Dispersion D-SA und den Phasen des Zementes zu diesem Zeitpunkt eher gering einzuschätzen. Sowohl die Menge der adsorbierten SA-Partikel, als auch deren Desorptionsverhalten verändern sich über den zeitlichen Verlauf der Hydratation. Das Adsorptions-Desorptions-Verhältnis sinkt von

1 auf 0,485. Von 84 % der adsorbierten Polymere verbleiben 43,5 % bei Verdünnung an den Oberflächen des Zementes, so dass davon ausgegangen werden kann, dass die grenzflächenaktiven Stoffe der Dispersion ihre stabilisierende Wirkung weitestgehend verlieren und die attraktiven Kräfte zwischen Polymer und mineralischer Oberfläche dominieren.

Für die Dispersion A-VAc/E wurden über den gesamten Betrachtungszeitraum sehr hohe Adsorptionsgrade bestimmt, von denen bei Verdünnung zwischen 40 % und 60 % wieder desorbieren. So sind bspw. von den 86,5 % adsorbierter Polymere lediglich 34,6 % fest in der Gefügestruktur des 15-minütig hydratisierten Leimes verankert. Eine Aussage darüber, ob die Polymere zu diesem Zeitpunkt auch schon teilweise oder vollständig verfilmt sind oder noch in ihrer sphärischen Form vorliegen, kann auf Grundlage dieser Ergebnisse nicht getroffen werden. Um die strukturellen Fragen zu klären, wurden die Adsorptionsuntersuchungen in Kombination mit den elektronenmikroskopischen Aufnahmen betrachtet. Auf Grundlage dieser Untersuchungen konnte auch geklärt werden, warum zu späteren Zeitpunkten mehr Polymere desorbierten als nach 15-minütiger Hydrationsdauer. Zu diesem frühen Zeitpunkt wirkt das Schutzkolloid sowohl als Abstandhalter als auch als Bindeglied, das die Polymerpartikel fest im Leimgefüge hält. Die Zusammenhänge werden detailliert im Kapitel 6.4 dargestellt.

Die Dispersion B-VAc/E, die zwar dieselbe chemische Basis wie die Dispersion A-VAc/E aufweist, jedoch mehr Polyvinylalkohol enthält, adsorbiert in geringerem Maße. Über den Untersuchungszeitraum von 3 h wurden Adsorptionsgrade zwischen 62,7 % und 79,2 % errechnet, wovon im Mittel 88 % bei Verdünnung wieder desorbieren. Der Adsorptionsgrad der Dispersion C-VCE steigt im Untersuchungszeitraum von 40 % auf etwa 100 % bei etwa gleichbleibend hohen Desorptionsgraden, die zwischen 70 % und 80 % liegen.

Abschließend sind die aus den Verdünnungsreihen berechneten Adsorptionsgrade der vier Polymerdispersionen (Abbildung 5-70) dargestellt. Die Ergebnisse, die nach 15-minütiger Hydratation erhalten wurden, korrelieren direkt mit dem PVOH-Gehalt der Dispersionen. Bevorzugt adsorbieren die Partikel der Dispersion A-VAc/E. Der geringste Adsorptionsgrad wurde zu diesem Zeitpunkt für die Dispersion D-SA bestimmt. Gleiches gilt für das Desorptionsverhalten. Je geringer der Stabilisatorgehalt war, desto stärker wirkten attraktive Kräfte zwischen mineralischer und polymerer Oberfläche. Diese Zusammenhänge lassen sich zu späteren Zeitpunkten nicht mehr differenzieren. Infolge von Ionen-Komplexierung durch das Schutzkolloid und dem Verbrauch der Flüssigphase bei der Hydratation ändern sich die Stabilitätsverhältnisse innerhalb der Suspension und ein verstärktes Adsorbieren der Polymere setzt ein. Ob zu diesen späteren Zeitpunkten bereits eine beginnende Filmbildung, also die irreversible Aggregation der Polymere stattfand, wurde in Kapitel 6.4 exemplarisch für A-Mi und B-Mi mittels Cryo-Rasterelektronenmikroskopie untersucht.

Der Vergleich der extrapolierten Adsorptionsgrade (Abbildung 5-70) mit den Adsorptionsgraden, die für unverdünnte, modifizierte Zementleime bestimmt wurden (Abbildung 5-71), zeigt in welchem Maße der Adsorptionsgrad überschätzt wird, wenn auf die Erstellung von Verdünnungsreihen verzichtet wird. Wie im Kapitel 5.2.4.1 bereits erläutert, kommt es bei der Zentrifugierung des unverdünnten Zementleimes zur Anreicherung der Polymerpartikel an der Grenzschicht zwischen dem Zentrifugat und dem Überstand. Diese Partikel gehen somit für die Erfassung mittels Spektralphotometrie verloren, mit der

Folge, dass in der Auswertung deutlich überhöhte Adsorptionsgrade errechnet wurden.

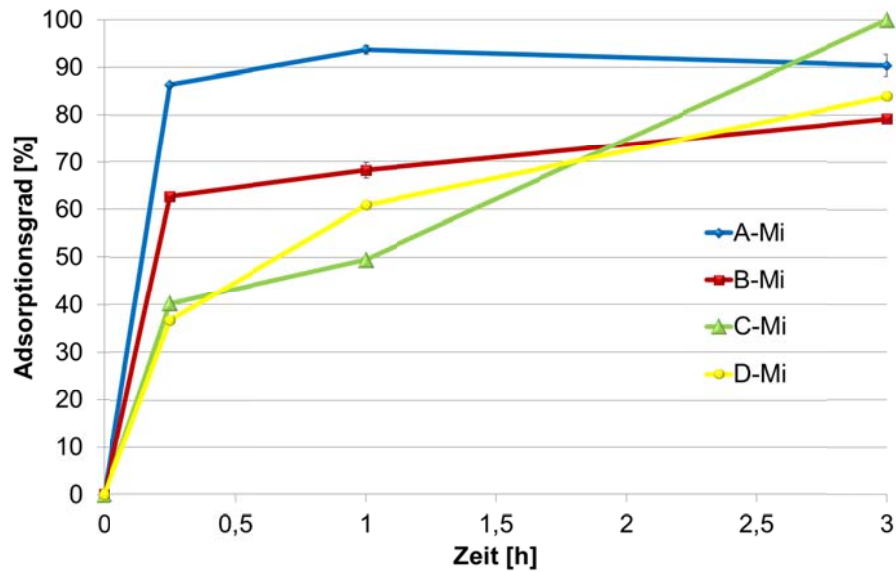


Abbildung 5-70: Extrapolierte Adsorptionsgrade der vier Modelldispersionen im Zementleim, ermittelt aus den Verdünnungsreihen

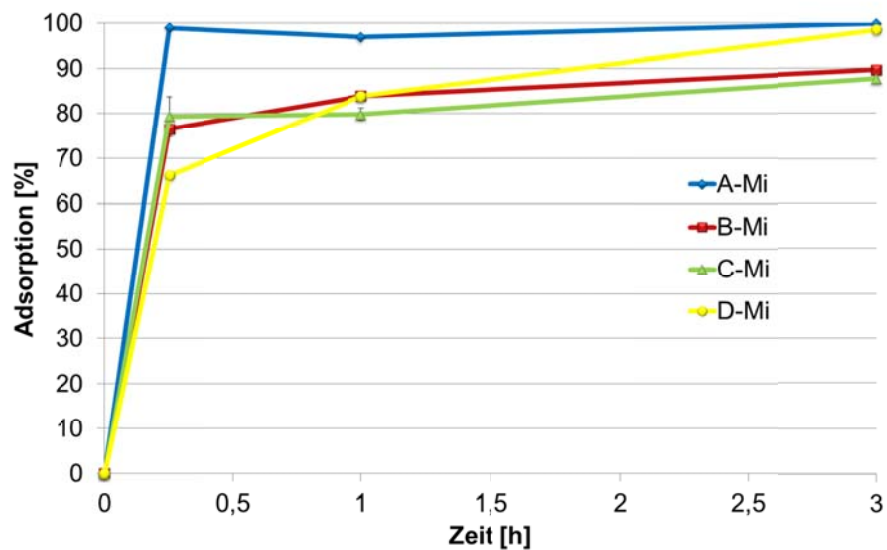


Abbildung 5-71: Adsorptionsgrade der vier Modelldispersionen im Zementleim, Berechnung basierend auf den Trübungsmessung unverdünnter Proben

Modifizierte Kalksteinmehlleime in echter Porenlösung (ePI)

Die Verdünnungsreihen für die modifizierten Kalksteinmehlleime sind in den Abbildungen 5-72 bis 5-75 dargestellt. Auch in diesen Systemen befinden sich die Adsorption und die Desorption der Polymere ab einem gewissen Verdünnungsgrad etwa im Gleichgewicht und die Kurven nähern sich asymptotisch einem Grenzwert an. Die Verdünnung erfolgte, wie bei den Zementleimuntersuchungen, mit deionisiertem Wasser.

Bei steigender Verdünnung schwankten die doppelt bestimmten Werte aller Gesteinsmehlleime, einschließlich der Quarzmehlsuspensionen z. T. deutlich. Für Leime, die mit über 100 g deionisiertem Wasser verdünnt wurden, ließ der Einfluss von Feinstbestandteilen auf die Trübung des Überstandes größtenteils keine reproduzierbaren Messungen mehr zu. Für die Extrapolation wurden daher nur die Daten der darunter liegenden Konzentrationen in die Berechnung einbezogen. Auf die Untersuchungen unverdünnter Systeme wurde aus den bereits genannten Gründen verzichtet.

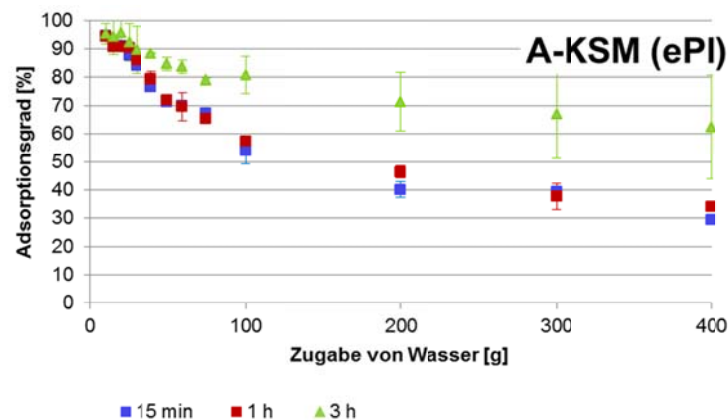


Abbildung 5-72: Verdünnungsreihen zur theoretischen Ermittlung der Adsorptionsgrade des unverdünnten Kalksteinmehlleimes A-KSM – Flüssigphase: echte Porenlösung

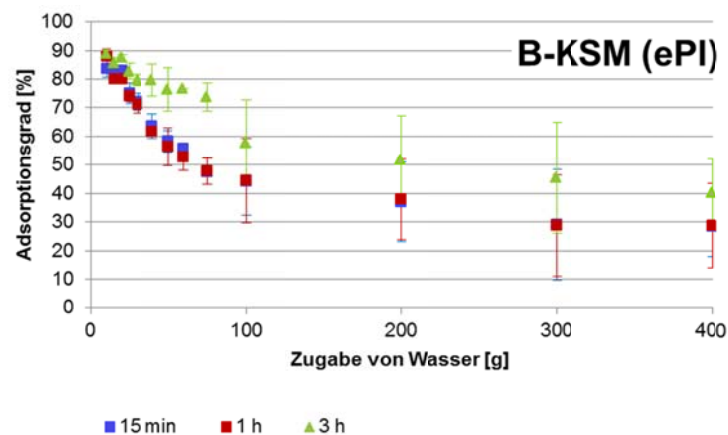


Abbildung 5-73: Verdünnungsreihen zur theoretischen Ermittlung der Adsorptionsgrade des unverdünnten Kalksteinmehlleimes B-KSM – Flüssigphase: echte Porenlösung

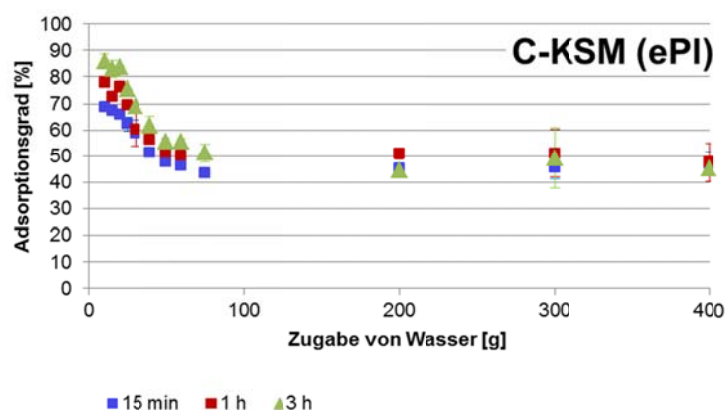


Abbildung 5-74: Verdünnungsreihen zur theoretischen Ermittlung der Adsorptionsgrade des unverdünnten Kalksteinmehlleimes C-KSM – Flüssigphase: echte Porenlösung

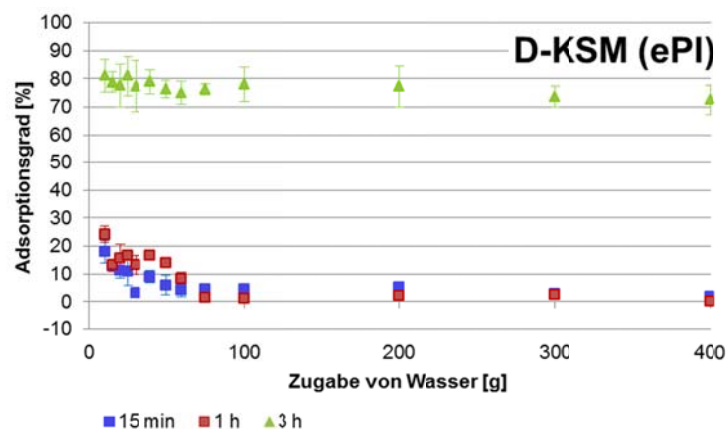


Abbildung 5-75: Verdünnungsreihen zur theoretischen Ermittlung der Adsorptionsgrade des unverdünnten Kalksteinmehlleimes D-KSM – Flüssigphase: echte Porenlösung

Im Ergebnis der spektralphotometrischen Untersuchungen der Verdünnungsreihen stellte sich das Adsorptionsverhalten der verschiedenen Polymere gegenüber dem Kalksteinmehl – suspendiert in Porenlösung – wie folgt dar. Wiederum sind wichtigsten Daten nachfolgend in tabellarischer Form aufgeführt (Tabelle 5-27).

Tabelle 5-27: Adsorptions- und Desorptionsgrade der polymermodifizierten Kalksteinmehlleime

Probe	Zeit	Extrapolierter Adsorptionsgrad [%]	Minimaler Adsorptionsgrad durch Verdünnung [%]	Differenz [%]	Desorptionsgrad [%]
A-KSM	15 min	95,1	29,4	65,7	69
	1 h	95,3	33,9	61,4	64
	3 h	98,7	62,3	36,4	37
B-KSM	15 min	91,3	28,3	63,0	69
	1 h	91,6	28,7	62,9	69
	3 h	92,8	40,0	52,8	57

Probe	Zeit	Extrapolierter Adsorptionsgrad [%]	Minimaler Adsorptionsgrad durch Verdünnung [%]	Differenz [%]	Desorptionsgrad [%]
C-KSM	15 min	79,2	45,4	33,8	43
	1 h	90,3	74,6	42,7	47
	3 h	98,0	44,4	53,6	55
D-KSM	15 min	22,9	-6,5	-	100
	1 h	23,7	0,07	23,6	100
	3 h	81,9	72,5	9,4	11

Die Polymere der Dispersionen A-VAc/E und B-VAc/E wiesen über den gesamten Untersuchungszeitraum sehr hohe Adsorptionsgrade zwischen 90 % und 100 % auf. Die Abnahme des Desorptionsgrades deutet ebenfalls auf eine nahezu identische Stärke der Verbindung zu den mineralischen Oberflächen. Die Bindung der adsorbierten Partikel der Dispersion A-VAc/E, welche einen etwas geringen Stabilisatorgehalt aufweist, ist nach drei Stunden messbar stärker. Verglichen mit dem System B-Mi ist die Affinität der in Dispersion B-VAc/E enthaltenen Polymere zum Kalksteinmehl jedoch wesentlich höher einzuschätzen. Die mit Dispersion A-VAc/E modifizierten Kalksteinmehlleime zeigten, im Vergleich zum System A-Mi, einen um etwa 10 % höheren Adsorptionsgrad.

Die Adsorption von VCE- und SA-Partikeln auf den Oberflächen des Kalksteinmehls ist nach 15 Minuten jeweils vergleichbar mit der Adsorption auf zementären Oberflächen. Danach steigt der Adsorptionsgrad jedoch stetig an, bis nach drei Stunden Werte zwischen 90 % und 100 % erreicht werden, was im Vergleich zum modifizierten Zement ca. 30 % mehr adsorbierte Polymere bedeutet. Der Hang zur Desorption der Polymere der Dispersion C-VCE ist zudem vergleichsweise niedrig, die Bindung zu den Oberflächen folglich stark.

Für die Dispersion D-SA wurde innerhalb der ersten Stunde, dem Desorptionsverhalten im Zementleim entsprechend, eine 100%ige Desorption bestimmt. Die Polymere befinden sich fein verteilt in der Flüssigphase.

Im Gegensatz dazu kann nach drei Stunden auf Grundlage der Ergebnisse für das System D-KSM eine Desorption durch die Verdünnung nahezu ausgeschlossen werden, so dass von einer tatsächlichen, 82 %igen Adsorption gesprochen werden kann.

Wie für die Zementleime konnte für alle Kalksteinmehlleime ein direkter Zusammenhang zwischen den PVOH-Gehalten der Polymerdispersionen und dem Adsorptionsgrad der Polymerpartikel hergestellt werden. Entsprechend der Abbildung 5-76 adsorbieren wiederum bevorzugt die Polymere der VAc/E-Dispersionen mit den geringen Anteilen an Polyvinylalkohol, während die Dispersion D-SA mit dem höchsten PVOH-Gehalt erst nach dreistündiger Hydratation einen vergleichbaren Adsorptionsgrad aufweist.

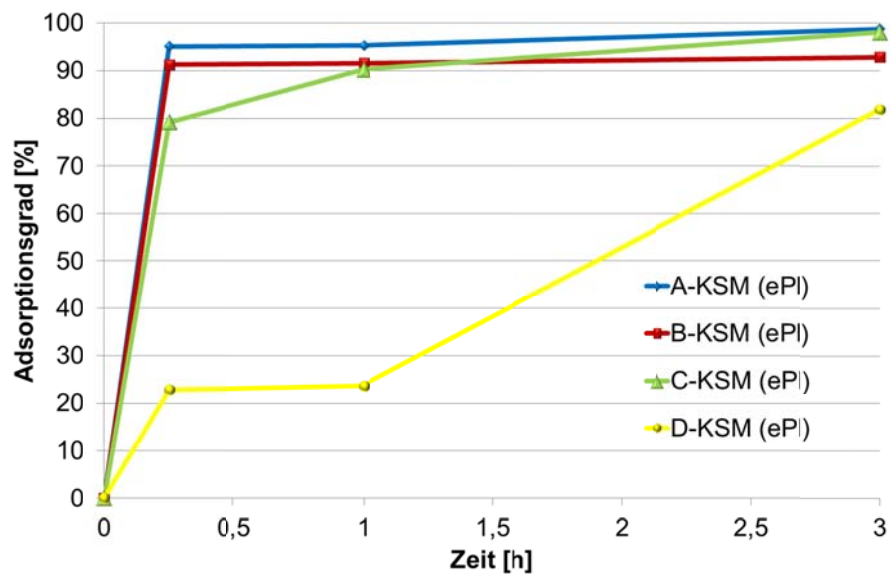


Abbildung 5-76: Extrapolierte Adsorptionsgrade der vier Modelldispersionen im Kalksteinmehlleim, ermittelt aus den Verdünnungsreihen für Kalksteinmehlleime suspendiert in echter Porenlösung

Modifizierte Kalksteinmehlleime in Wasser

Für die Untersuchungen von Kalksteinmehl in Wasser wurden erwartungsgemäß nahezu identische Ergebnisse gewonnen (Abbildung 5-77), wie für Kalksteinmehl in Porenlösung. Bereits die elektroakustischen Zetapotentialmessungen (Kapitel 5.3.1.2) deuteten darauf hin, dass eine Unterscheidung zwischen Wasser und Porenlösung für das Adsorptionsverhalten der Polymere auf den Oberflächen dieses technisch hergestellten Materials nicht von Belang ist.

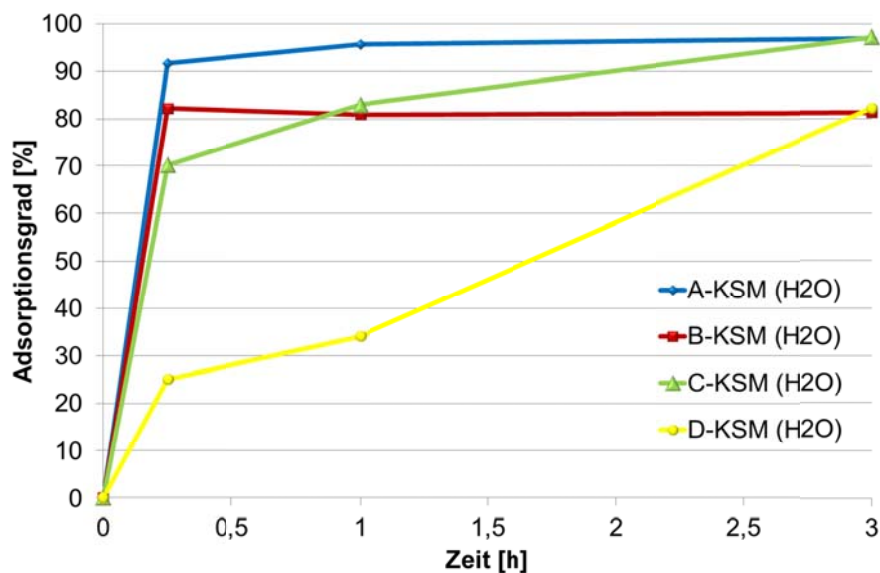


Abbildung 5-77: Extrapolierte Adsorptionsgrade der vier Modelldispersionen im Kalksteinmehlleim, ermittelt aus den Verdünnungsreihen für Kalksteinmehlleime suspendiert in deionisiertem Wasser

Modifizierte Quarzmehlleime in echter Porenlösung (ePI)

Für die Adsorption der Polymere auf den Oberflächen der Quarzmehlpartikel ist es von Bedeutung, welche ionodale Konstitution das Dispergiermedium aufweist. Bereits die Auswertung der Zetapotential-Messungen ergab, dass die Ionen der Porenlösung einen deutlichen Einfluss auf die Ausbildung der elektrochemischen Doppelschicht haben und sich somit auf das Adsorptionsverhalten von Polymerpartikeln auswirken. Aus diesem Grund erfolgte die spektralphotometrische Untersuchung von Quarzmehlleimen ebenfalls sowohl mit Wasser als auch mit echter Porenlösung. Wiederum erfolgte die Verdünnung mit deionisiertem Wasser.

Zudem zeigte sich bei diesen Leimen eine erhebliche Beeinflussung der Trübungsmessungen durch die im Überstand befindlichen, mineralischen Feinstbestandteile. Durch die Zugabe der Dispersionen werden die feinen Bestandteile des Quarzmehles in der Flüssigphase stabilisiert und der Überstand weist aufgrund des zusätzlichen Gehalts an mineralischen Bestandteilen deutlich veränderte Trübungseigenschaften auf. Auch mit Hilfe von Nullmessungen an nichtmodifizierten Systemen konnte dieser Einfluss nicht erfasst werden. Als Folge der erhöhten Trübung des Überstandes wurden bei verschiedenen Verdünnungsstufen der Quarzmehlleime z. T. negative Adsorptionsgrade ermittelt. Zwar führte die Berechnung des extrapolierten Adsorptionsgrades für das jeweilige unverdünnte System zu realistischen Werten, allerdings sind diese Daten nur für den qualitativen Vergleich der Polymerdispersionen untereinander geeignet.

Die Ergebnisse der Verdünnungsreihen der Quarzmehlsuspensionen, mit Porenlösung als Flüssigphase, sind in den folgenden Abbildungen 5-78 bis 5-81 dargestellt.

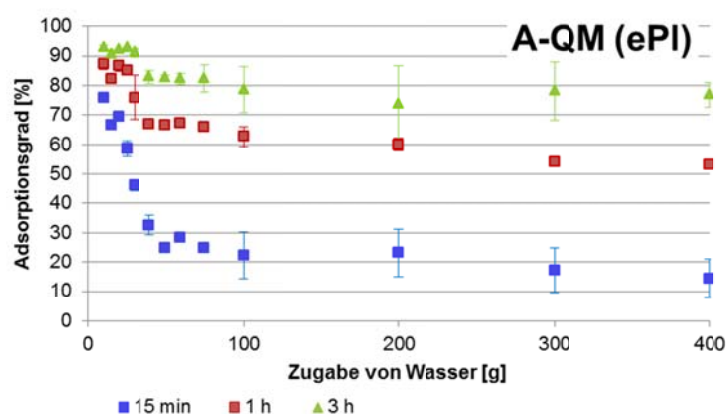


Abbildung 5-78: Verdünnungsreihen zur theoretischen Ermittlung der Adsorptionsgrade des unverdünnten Quarzmehlleimes A-QM – Flüssigphase: echte Porenlösung

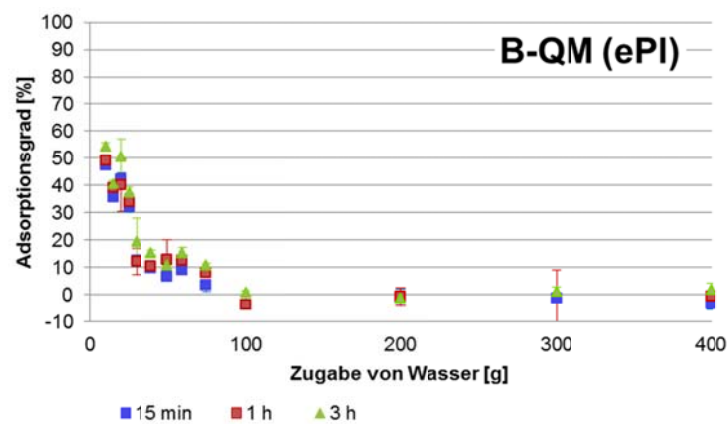


Abbildung 5-79: Verdünnungsreihen zur theoretischen Ermittlung der Adsorptionsgrade des unverdünnten Quarzmehlleimes B-QM – Flüssigphase: echte Porenlösung

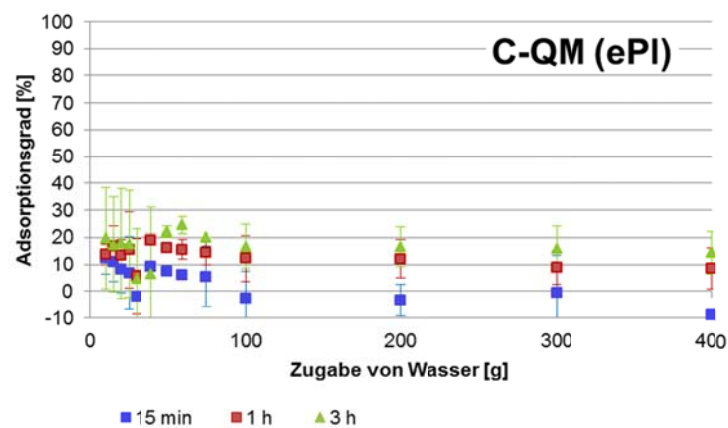


Abbildung 5-80: Verdünnungsreihen zur theoretischen Ermittlung der Adsorptionsgrade des unverdünnten Quarzmehlleimes C-QM – Flüssigphase: echte Porenlösung

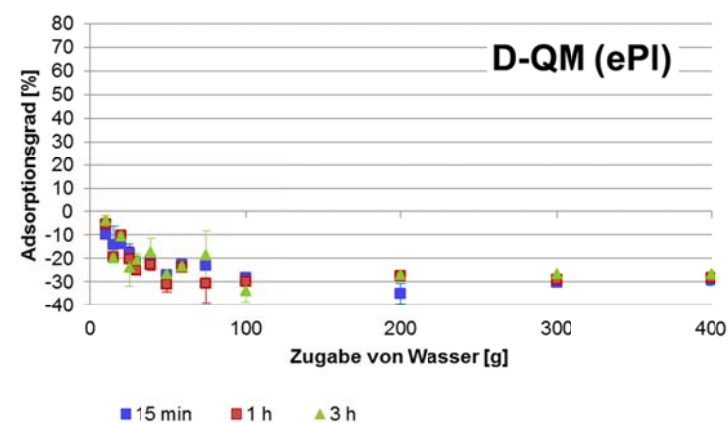


Abbildung 5-81: Verdünnungsreihen zur theoretischen Ermittlung der Adsorptionsgrade des unverdünnten Quarzmehlleimes D-QM – Flüssigphase: echte Porenlösung

Unter alkalischen Bedingungen konnte für die Polymerpartikel der Dispersion A-VAc/E im Vergleich zu den drei weiteren Polymerdispersionen eine erhöhte Affinität zur Anlagerung an die Quarzmehloberflächen bestimmt werden. Im Gegensatz dazu wurden vergleichsweise

geringe Adsorptionsgrade für die Dispersion B-VAc/E bestimmt. Gleiches gilt für die Dispersionen C-VCE und D-SA, deren extrapolierte Adsorptionsgrade (Abbildung 5-82) über den gesamten Untersuchungszeitraum sehr gering waren. Entsprechend den zuvor vorgestellten Ergebnissen für Zementleime und Kalksteinmehlsuspensionen neigen die Polymerdispersionen innerhalb der ersten 15 Minuten der Hydratation unabhängig von ihrer chemischen Zusammensetzung, ausschließlich in Abhängigkeit vom PVOH-Gehalt, mehr oder weniger zur Adsorption.

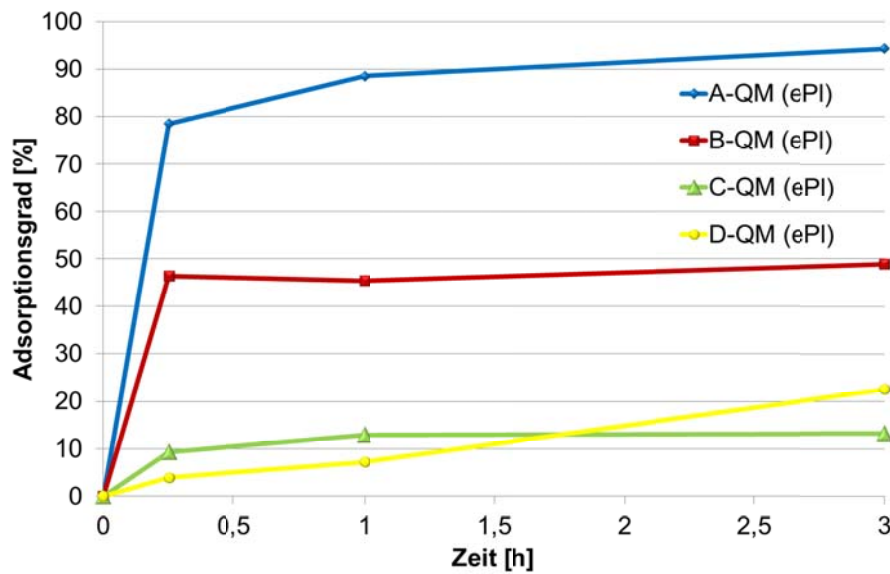


Abbildung 5-82: Extrapolierte Adsorptionsgrade der vier Modelldispersionen im Quarzmehlleim, ermittelt aus den Verdünnungsreihen für Quarzmehlleime suspendiert in echter Porenlösung

Modifizierte Quarzmehlleime in Wasser

Die folgenden Abbildungen 5-83 bis 5-86 zeigen die Ergebnisse der Verdünnungsreihen der wässrigen Quarzmehlsuspensionen.

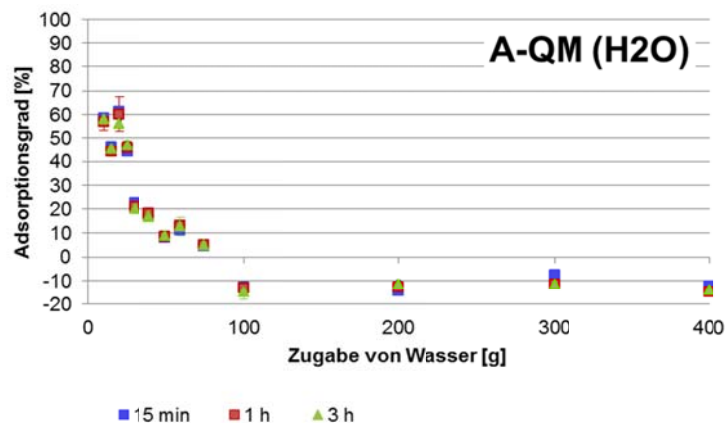


Abbildung 5-83: Verdünnungsreihen zur theoretischen Ermittlung der Adsorptionsgrade des unverdünnten Quarzmehlleimes A-QM – Flüssigphase: Wasser

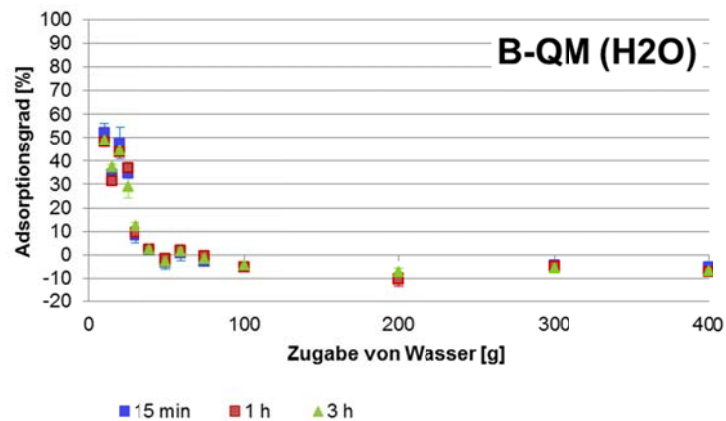


Abbildung 5-84: Verdünnungsreihen zur theoretischen Ermittlung der Adsorptionsgrade des unverdünnten Quarzmehlleimes B-QM – Flüssigphase: Wasser

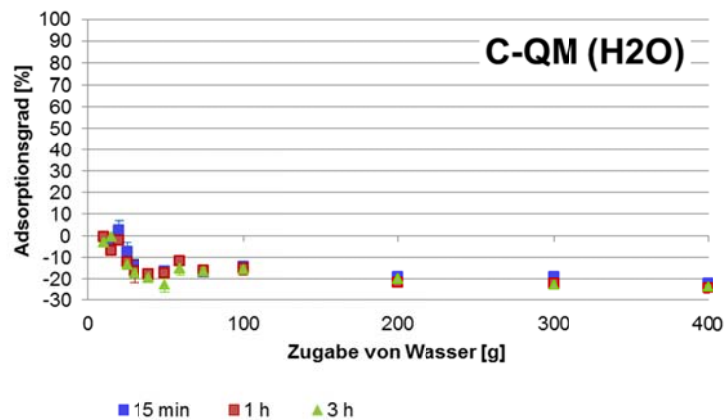


Abbildung 5-85: Verdünnungsreihen zur theoretischen Ermittlung der Adsorptionsgrade des unverdünnten Quarzmehlleimes C-QM – Flüssigphase: Wasser

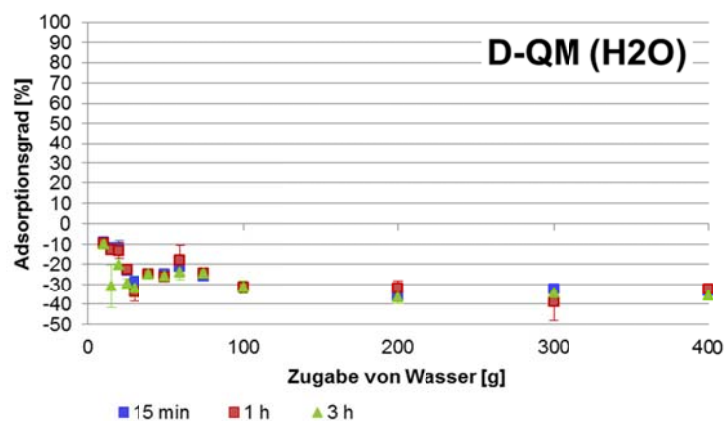


Abbildung 5-86: Verdünnungsreihen zur theoretischen Ermittlung der Adsorptionsgrade des unverdünnten Quarzmehlleimes D-QM – Flüssigphase: Wasser

Die extrapolierten Adsorptionsgrade, dargestellt in Abbildung 5-87, bestätigen größtenteils das mittels Elektroakustik qualitativ bestimmte Adsorptionsverhalten der Polymere gegenüber den Oberflächen der Quarzmehlpartikel innerhalb der wässrigen Suspension. Es wurde erneut gezeigt, dass zwischen den Partikeln der Polymerdispersionen und den Quarzoberflächen vorwiegend Kräfte repulsiver Natur wirken. Das betrifft in erster Linie die Dispersio-

nen C-VCE und D-SA, deren hoher Stabilisatorgehalt diese starke Abstoßung bewirkt. Im Falle der Dispersion C-VCE wird angenommen, dass vornehmlich das zusätzlich vorhandene anionische Tensid ursächlich für die nicht vorhandene Adsorption ist.

Für die Suspensionen A-QM (H_2O) und B-QM (H_2O) wurden deutlich höhere Adsorptionsgrade bestimmt. Die wirkenden attraktiven Kräfte werden jedoch als gering eingestuft, da die Ergebnisse der verdünnten Leime eine starke Desorption vermuten lassen.

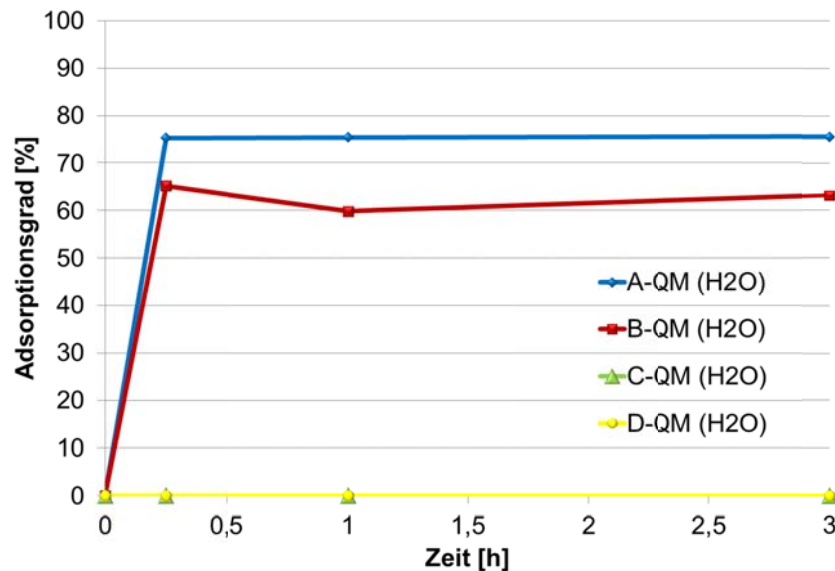


Abbildung 5-87: Extrapolierte Adsorptionsgrade der vier Modelldispersionen im Quarzmehllem, ermittelt aus den Verdünnungsreihen für Quarzmehlleme suspendiert in echter Porenlösung

5.3.5 Zusammenfassung der Adsorptionsuntersuchungen

Ziel der Untersuchungen zum Adsorptionsverhalten der vier Modelldispersionen war es, Affinitäten zu mineralischen Oberflächen zu charakterisieren sowie Anlagerungs- oder Abstoßungsmechanismen zu differenzieren, die maßgeblich für die Entwicklung der Gefügestruktur verantwortlich sind.

In diesem Zusammenhang spielt der als Stabilisator in den Dispersionen enthaltene Polyvinylalkohol eine zentrale Rolle. Eine der wichtigsten Erkenntnisse aus den Ergebnissen der elektroakustischen Bestimmung des Zetapotentials war, dass als oberflächenneutral geltende, nichtionisch stabilisierte Polymere ein deutlich messbares Zetapotential aufweisen. Für die vier Modelldispersionen in Originalkonzentration wurden negative Messwerte bestimmt, welche durch funktionelle Gruppen der oberflächlich verankerten Polyvinylalkohole und der Polymerpartikel selbst verursacht werden. Eine direkte Vergleichbarkeit der Zetapotentiale der Dispersionen in Abhängigkeit vom PVOH-Gehalt war nur dann gegeben, wenn sowohl die Art der Polymere als auch die Größe der Polymerpartikel identisch waren.

Über Ladungstitrationsen konnten die Gesamtladungen der Polymerdispersionen auch quantitativ bestimmt werden. Bei der Verwendung von deionisiertem Wasser als Flüssigphase wiesen die Dispersionen wenig ausgeprägte negative Ladungen auf, die jedoch mit zunehmender Ionenstärke im Dispersionsmedium anstiegen. Der Grund dafür, dass schutzkolloidstabilisierte Polymerdispersionen erst im alkalischen Milieu vermehrt Ladungen aufweisen, ist vornehmlich die Ionisierung der Acetatgruppen des PVOHs in dieser Umgebung. Da neben den Schutzkolloiden auch die Polymerpartikel selbst ionisierbare Gruppen besitzen, sind die für die Dispersionen ermittelten Ladungen als Summe der Beiträge aller Ladungsträger zu betrachten. Dass die Polymerpartikel in weniger stark verdünnten Systemen durch die Adsorption von positiven Ionen aus dem Dispersionsmedium eine Ladungsumkehr erfahren, zeigten wiederum Zetapotentialmessungen der Polymerdispersionen. Die Ionisation der funktionellen Gruppen und deren Ladungsneutralisation durch positiv geladene Ionen sind zudem von der Elektrolytkonzentration und der Nähe der Partner zueinander abhängig.

Die elektroakustischen Titrationsexperimente ließen den Schluss zu, dass die Zugabe von Polyvinylalkohol zu mineralischen Suspensionen mit alkalischem Milieu eine Änderung des Schichtenaufbaus um die mineralischen Partikel bewirkt. In diesem Zusammenhang wird insbesondere der Interaktion der Schutzkolloide mit den Kationen der Porenlösung eine entscheidende Bedeutung beigemessen. Durch das Einbinden positiv geladener Ionen der Porenlösung in Calcium-PVOH-Komplexe verschiebt sich das Lösungsgleichgewicht in der Flüssigphase und weitere Ionen können in die Lösung übergehen. In der Konsequenz käme es in der Nähe der Partikeloberfläche zu einer erhöhten Kationen-Konzentration, die wiederum das messbare Potential des Partikels verändert. Wenn keine Ionen aus den mineralischen Partikeln nachgelöst werden können, wie es bspw. für Quarzmehlpartikel der Fall ist, tritt auch keine Änderung des Ausgangspotentials in Gegenwart des Polyvinylalkohols ein.

Die partikulären Polymere leisten bei nicht stattfindender Adsorption einen zusätzlichen Beitrag zum kolloidalen Vibrationsstrom und beeinflussen ebenfalls die Höhe des gemessenen Potentials. Differenzierbare Effekte in elektrokinetischen Untersuchungen konnten eindeutig dem variierenden Stabilisatorgehalt zugeordnet werden, wenn sich die Polymerdispersionen

sowohl in der chemischen Zusammensetzung als auch hinsichtlich der Partikelgrößenverteilung gleichen.

Für Polymerdispersionen und PCE-Fließmittel mit einer hohen Anzahl funktioneller COO^- -Gruppen wurde die Komplexbildung von Ca^{2+} -Ionen bereits mehrfach nachgewiesen (z. B. in [109; 110]). Der Interaktion zwischen nichtionischen Polymeren und den Erdalkali-Ionen wird in der Fachwelt jedoch eine eher untergeordnete Bedeutung beigemessen. Entgegen dieser Einschätzung konnte durch die Analyse der Zementleimporenlösungen modifizierter Zementleime gezeigt werden, dass die nichtionischen löslichen und partikulären Polymere ebenfalls bevorzugt mit den Calciumionen interagieren. Auch in den Strömungspotentialmessungen wurden attraktive Wechselwirkungen hauptsächlich zwischen den teilverseiften Polyvinylalkoholen und den Calciumionen beobachtet. Zur weiteren Untersuchung der Calciumkomplexbildung durch die Polyvinylalkohole wurden von GÖBEL [108] ergänzende Untersuchungen zur Bildungswahrscheinlichkeit derartiger Komplexe durchgeführt. Im Ergebnis von Lösungsversuchen mit $\text{Ca}(\text{OH})_2$ konnte gezeigt werden, dass dessen Löslichkeit in Gegenwart des Schutzkolloids steigt. Die Abhängigkeit der Bildungswahrscheinlichkeit vom Verseifungsgrad konnte in diesen Untersuchungen ebenfalls bestätigt werden. So gingen deutlich mehr Calciumionen in die Lösung über, wenn teilverseifte Polyvinylalkohole zugesetzt wurden. Das heißt, je höher der Verseifungsgrad, desto weniger Ca^{2+} -Ionen befanden sich in der Porenlösung.

Eine Methode zur semi-quantitativen Berechnung der Polymeradsorption stellte die Spektralphotometrie dar. An ausgewählten Systemen wurde diese am F. A. Finger-Institut für Baustoffkunde entwickelte Methode für die eigene Fragestellung adaptiert und weiterentwickelt. Auf der Grundlage von Kalibrierkurven, die basierend auf konzentrationsabhängigen Trübungsmessungen für jede Polymerdispersion erstellt wurden, wurde die Polymerkonzentration in der Flüssigphase von verdünnten Zement-, Kalksteinmehl- und Quarzmehlleimen bestimmt. Als Flüssigphase für die Herstellung der Gesteinsmehl-Leime kam entweder deionisiertes Wasser oder Zementleim-Porenlösung zum Einsatz.

Durch die Untersuchung mehrerer mit deionisiertem Wasser hergestellter Verdünnungen dieser Leime konnte für jedes der untersuchten Systeme der Adsorptionsgrad im unverdünnten Zustand über Extrapolation berechnet werden. Durch die Kurvenverläufe der Verdünnungsreihen war zudem eine Beurteilung hinsichtlich der Stärke der Bindung von Polymerpartikel zur mineralischen Oberfläche möglich.

Auf der Basis der spektralphotometrischen und der elektroakustischen Untersuchungen konnten die Affinitäten der verschiedenen Polymere zu verschiedenen mineralischen Oberflächen wie folgt beschrieben werden.

Polymerdispersionen im Zementleim

Von allen vier Dispersionen wurden die höchsten Adsorptionsgrade für die VAc/E-Dispersionspartikel bestimmt. Mit steigendem Polyvinylalkohol desorbierte ein Großteil dieser Polymere jedoch wieder, wenn der Leim verdünnt wurde. Über den gesamten Untersuchungszeitraum von drei Stunden wurden nur rund 12 % tatsächlich adsorptiv an die mineralische Oberfläche gebunden, wenn die Dispersion einen vergleichsweise hohen PVOH-Gehalt aufwies.

Die Adsorptionsgrade aller Polymerdispersionen, die nach 15-minütiger Hydratationsdauer bestimmt wurden, korrelierten direkt mit dem Stabilisatorgehalt. Je geringer dieser war, desto

stärker wirkten attraktive Kräfte zwischen mineralischer und polymerer Oberfläche. So wurden für die Dispersionen C-VCE und D-SA zwar vergleichbare Adsorptionsgrade berechnet, doch unterschieden sie sich deutlich in ihrem Desorptionsverhalten. Die vollständige Desorption der D-SA-Partikel nach 15-minütiger Hydratation bewies, dass die attraktiven Kräfte zwischen den Polymerpartikeln und den Phasen des Zementes als sehr gering einzuschätzen waren.

Diese Zusammenhänge ließen sich zu späteren Zeitpunkten aufgrund veränderter Stabilitätsverhältnisse innerhalb der Leime nicht mehr differenzieren. Die verminderte stabilisierende Wirkung des POVH kann auf die teilweise Bindung des Schutzkolloids in Komplexen mit Calcium zurückgeführt werden. Nach dreistündiger Hydrationsdauer kann auch schon die Reduzierung des Wassergehaltes durch Hydrationsprozesse mitursächlich sein, dass insgesamt weniger Raum für dispergierte Polymere zur Verfügung stand, die dann zwangsläufig adsorbieren.

Inwiefern die Flockung oder Agglomeration bzw. erste Interdiffusionsprozesse der Polymerfilmbildung stattfinden, wurde für ausgewählte modifizierte Leime mittels Rasterelektronenmikroskopie in Kapitel 6.4 untersucht.

Polymerdispersionen im Kalksteinmehlleim

Anders als es die elektroakustischen Untersuchungen vermuten ließen, ermöglichte die spektralphotometrische Betrachtung der Flüssigphase von modifizierten Kalksteinmehlleimen eine Differenzierung des Adsorptionsverhaltens der vier verschiedenen Polymerdispersionen. Im konzentrierten System war es tatsächlich so, dass mit beiden Methoden sehr hohe Adsorptionsgrade bzw. eine starke Affinität aller Dispersionspartikel zu den mineralischen Oberflächen bestimmt wurden, wobei die Stärke der attraktiven Kräfte variierte.

Die Dispersion B-VAc/E wies, verglichen mit der chemisch gleichen Dispersion A-VAc/E, trotz des höheren Stabilisatorgehaltes nur einen geringfügig niedrigeren Adsorptionsgrad auf. Die Größenordnung der Desorption ist mit anfänglich 70 % vergleichbar. Zu späteren Zeitpunkten werden die physikalischen bzw. physico-chemischen Bindungen im System A-KSM stärker eingestuft, da deutlich weniger der adsorbierten Polymerpartikel bei Verdünnung wieder desorbierten.

Auch für die Dispersion C-VCE wurden von Beginn an hohe Adsorptionsgrade detektiert, wobei ca. 50 % der Polymerpartikel zu jedem Untersuchungszeitpunkt bei Verdünnung wieder desorbierten. Ein deutlich anderes Verhalten zeigte die Dispersion D-SA, deren anfängliche Adsorptionsgrade zwischen 20 % und 25 % lagen, also weit unterhalb der zuvor dargestellten Ergebnisse. Der geringe Anteil adsorbierter Polymere desorbierte vollständig bei Verdünnung, folglich sind die attraktiven Kräfte zwischen den Polymerpartikeln der Dispersion D-SA und den Phasen des Kalksteinmehlleimes ähnlich wie im Zementleim als sehr gering einzustufen. Nach einer Kontaktzeit des Polymer-Wasser-Gemisches mit den Kalksteinmehlpartikeln von drei Stunden stellte sich die Situation völlig konträr dar. Von 82 % der adsorbierten Polymerpartikeln gingen lediglich 11 % bei Verdünnung wieder in die Flüssigphase über. Die Abnahme des Desorptionsgrades war allen Dispersionen gemein und wies darauf hin, dass die Stärke der Bindungen zwischen polymeren und mineralischen Bestandteilen mit fortschreitender Kontaktdauer zunahm. Die Destabilisierung der Polymere, welche die Voraussetzung für die Adsorption ist, kann auch im Kalksteinmehlleim maßgeblich auf die Komplexbildung zwischen Schutzkolloid und den Ionen der Porenlösung zurückgeführt werden.

Polymerdispersionen im Quarzmehlleim

In Wasser suspendiert überwiegen zwischen Quarzmehlpartikeln und den Polymerpartikeln bzw. den löslichen Schutzkolloiden repulsive Kräfte. Elektroakustisch wurde dieser Effekt bestätigt. Anders als es für Kalksteinmehl- oder Zementleime der Fall war, bewirkte die Zugabe von Polyvinylalkohol keine Änderung des Zetapotentials, folglich befinden sich die Stabilisatormoleküle ungebunden in der Flüssigphase.

Adsorptionsgrade wurden lediglich für die VAc/E-Dispersionen bestimmt, die Partikel der Dispersionen C-VCE und D-SA adsorbierten zu keinem der Untersuchungszeitpunkte. Im Falle der Dispersion C-VCE wird angenommen, dass vornehmlich das zusätzliche Vorhandensein des anionischen Tensids Laurat ursächlich für die nicht vorhandene Adsorption ist. Die Partikel der Dispersion D-SA blieben aufgrund des hohen PVOH-Gehaltes und dessen repulsiver Wechselwirkung mit den Quarzpartikeln stabil in der Flüssigphase dispergiert. Auch die wirkenden attraktiven Kräfte zwischen den VAc/E-Partikeln und den mineralischen Oberflächen werden als gering eingestuft, da die Ergebnisse der verdünnten Leime eine starke Desorption vermuten lassen.

Wie die Zetapotential-Analyse der Quarzmehlleime ergab, nehmen die Ionen der Porenlösung einen deutlichen Einfluss auf die Ausbildung der elektrochemischen Doppelschicht um die Quarzmehlpartikel und beeinflussen somit auch das Adsorptionsverhalten von Polymerpartikeln. Unter alkalischen Bedingungen wurde spektralphotometrisch für die Polymerpartikel der Dispersion A-VAc/E eine erhöhte Affinität zur Anlagerung an die Quarzmehloberflächen bestimmt. Zudem nimmt mit fortschreitender Kontaktzeit der mineralischen Partikel mit dem Polymer-Porenlösung-Gemisch die Neigung zur Desorption rapide ab.

Im Gegensatz dazu wurden vergleichsweise geringe Adsorptionsgrade für die Dispersion B-VAc/E bestimmt, welche über den gesamten Untersuchungszeitraum zu 100 % desorbiert, wenn die Proben verdünnt wurden. Da der Unterschied dieser Dispersionen lediglich im erhöhten Stabilisatorgehalt der Dispersion B-VAc/E liegt, wirkt der Polyvinylalkohol in diesem System nicht als Brücke zur Anlagerung, sondern verbleibt im ausreichenden Maße auf der Oberfläche der Polymerpartikel und bleibt stabilisierend wirksam. Gleiches gilt für die Dispersionen C-VCE und D-SA, deren extrapolierte Adsorptionsgrade mit maximal 23 % sehr gering waren.

Die Einschätzung der Methoden hinsichtlich Reproduzierbarkeit bzw. Fehleranfälligkeit erfolgt in der Zusammenfassung der Arbeit im Kapitel 7.

6 MIKROSTRUKTUR DES POLYMERMODIFIZIERTEN ZEMENTES

6.1 Einleitung

Um qualitative Aussagen über die Erscheinungsform der Polymerpartikel reflektierend zu den Adsorptionsuntersuchungen treffen zu können, wurden zu festgelegten Zeitpunkten rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen durchgeführt. Dabei stellte das Studium der Oberflächenbelegung im frühen Stadium der Zementhydratation hohe Anforderungen an die Präparation der Proben.

6.2 Materialien

Siehe Kapitel 4.1.1 dieser Arbeit.

Alle untersuchten Leime wurden mit einem Wasser-Feststoff-Verhältnis von 0,6 und einem Polymer-Feststoff-Verhältnis von 0,15 entsprechend Anhang **A1** hergestellt.

6.3 Methoden und Probenpräparation

6.3.1 Cryo Scanning Electron Microscopy

Für ausgewählte Systeme wurden exemplarisch vergleichende Aufnahmen von cryopräparierten Proben erstellt, welche zu den frühen Zeitpunkten der Hydratation z. T. noch fließfähig waren. Entsprechend der Festlegung für die Adsorptionsuntersuchungen wurden die Leimproben nach 15 Minuten, einer Stunde und drei Stunden gefroren und untersucht, so dass eine direkte Vergleichbarkeit der Ergebnisse mit den spektralphotometrisch ermittelten Adsorptionsgraden möglich war. Die Untersuchungen wurden für die Referenzprobe 0-Mi und für die mit VAc/E-Latizes modifizierten Proben A-Mi und B-Mi durchgeführt. Die Auswahl erfolgte aufgrund der Vergleichbarkeit der nahezu identischen VAc/E-Dispersionen. Unterschiede in der Mikrostruktur lassen sich für die Leime, die mit diesen Polymerdispersionen modifiziert wurden, eindeutig auf die Wirkungsweise des Schutzkolloids zurückführen. Für die Cryo-SEM Experimente wurde zu festgelegten Zeitpunkten eine repräsentative Probe mittels elektronischer Pipette entnommen und auf einen Probenhalter appliziert. Dieser wurde mit dem entsprechenden Gegenstück verschlossen, in die Hochdruckgefrieranlage HPM 100 der Firma Leica transferiert und dort bei einer Temperatur von -197 °C und einem Druck von 2800 bar gefroren. Anschließend erfolgte der Bruch der Probe in der Gefrierbruchanlage MED 020 (Fa. Leica) und die Betrachtung der Bruchfläche im Nova NanoSEM 230 der Firma FEI bei einer Elektronenspannung von 1 kV bis 2 kV. Um die Strukturen des Gefüges erkennbar zu machen, wurde das amorphe Eis schrittweise sublimiert. Auf diese Weise konnte das Problem der erzwungenen Anlagerung von Polymerpartikeln gelöst und die tatsächliche Position der Polymere im Gefüge beschrieben werden.

Dass die in der Flüssigphase gelösten Ionen, Schutzkolloidmakromoleküle und Komplexe infolge der Sublimation neue Konstellationen bilden und sich umorientieren, ließ sich jedoch nicht vermeiden.

In welcher Erscheinungsform sich diese Substanzen nach dem Entzug der Flüssigphase im Gefüge der verschiedenen Proben darstellten, sei den eigentlichen Untersuchungen noch vorangestellt. Die ausgewählten Abbildungen wurden nach einstündiger Hydratation aufgenommen und sind repräsentativ für jeden der Untersuchungszeitpunkte.

In der Referenzprobe 0-Mi bildeten sich über die gesamte Probe verteilt, insbesondere in den Porenräumen segelartige Strukturen (rote Pfeile in Abbildung 6-1) aus Ionen, die während des Sublimierens an relativ regelmäßig wiederkehrenden Fronten „ausfallen“. In der PVOH-modifizierten Zementleimprobe 1-Mi waren derartige Segel nicht zu beobachten, dafür bilden sich feine, sehr dichte Netzstrukturen aus, die gegenüber dem Elektronenstrahl äußerst empfindlich sind (rote Pfeile in Abbildung 6-2). Dass es sich bei diesen Strukturen um den Polyvinylalkohol handelte, wurde durch die Untersuchung einer Quarzmehlsuspension gezeigt (Abbildung 6-3). Die inerten Quarzpartikel wurden in einer Lösung aus deionisiertem Wasser und PVOH 1 suspendiert. Das Verhältnis entsprach dem PVOH-Gehalt des modifizierten Zementleims. Es bildete sich dasselbe netzartige Gefüge in den Porenräumen aus. Gegenüber dem Elektronenstrahl war dieses Gebilde scheinbar noch sensibler als die Netzstruktur im PVOH-modifizierten Zementleim, was auf das Fehlen der Ionen der Porenlösung zurückgeführt werden könnte. Da es sich jedoch um einen rein subjektiven Eindruck handelt, bleibt lediglich die Erkenntnis, dass das Schutzkolloid das Auftreten von segelartigen Ionenfronten verhindert, da die Ionen im Netzwerk eingebunden werden.

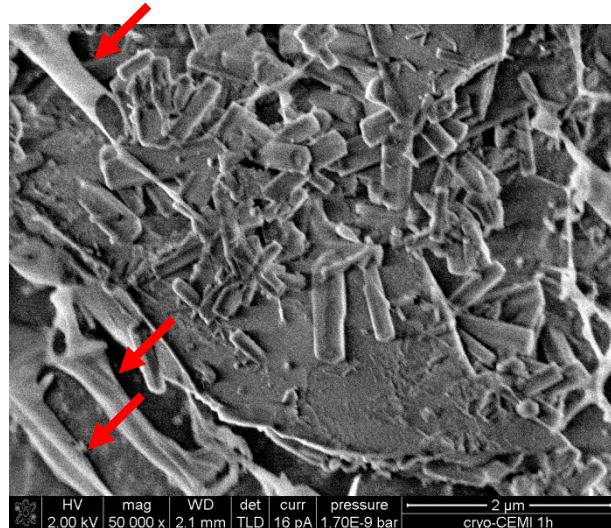


Abbildung 6-1: Cryo-präparierte Referenzprobe 0-Mi nach 1 h

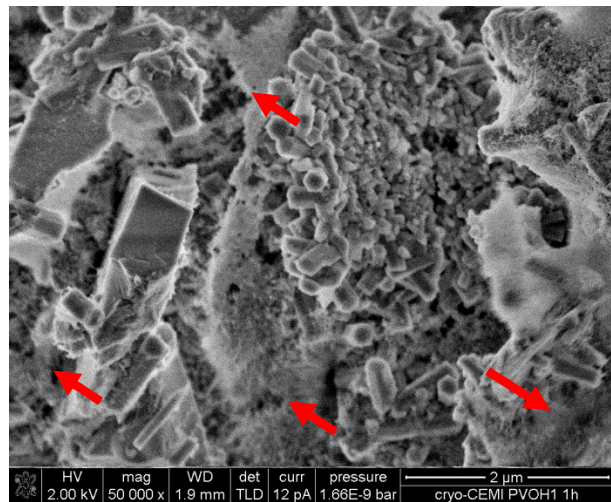


Abbildung 6-2: Cryo-präparierte Probe 1-Mi nach 1 h

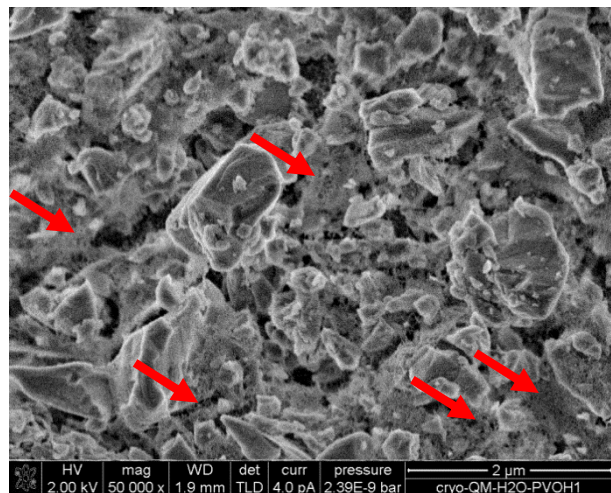


Abbildung 6-3: Cryo-präparierte Probe 1-QM (H₂O)

6.3.2 Environmental Scanning Electron Microscopy - ESEM

Für die ESEM-Untersuchungen an Zementsteinen im Alter von 24 Stunden wurde das Elektronenmikroskop ESEM-FEG der Firma Philips/Fei eingesetzt. Nachfolgend sind die Aufnahmebedingungen aufgelistet:

- Temperatur des peltiergekühlten Halters: -2 °C.
- Wasserdampfdruck in der Probenkammer: 3,5 Torr
- Beschleunigungsspannung: 5 kV
- Detektor: GSED
- Arbeitsabstand: 7,5 mm.

Das Gefüge der festen Zementsteinproben wurde präparativ nicht verändert, die Zementsteine wurden gebrochen und ins ESEM eingeschleust.

6.4 Ergebnisse und Diskussion

6.4.1 Filmbildung der VAc/E-Polymere im Zementleim

Zur Klärung von Adsorptions-, Deformations- und Filmbildungsprozessen wurden die modifizierten Zementleime A-Mi und B-Mi nach 15 Minuten, einer Stunde und drei Stunden cryopräpariert und mittels NanoSEM untersucht. Mit dieser Methode konnte neben den Dispersionspartikeln auch der in der Porenlösung befindliche Polyvinylalkohol dargestellt werden. Es wurde deutlich, wie differenziert sich die Strukturen in den Zwischenräumen des Leimes über die Zeit zeigten.

Modifizierter Zementleim A-Mi

Im 15 Minuten alten, polymermodifizierten Leim A-Mi waren die kugelförmigen Polymerpartikel durch ein dichtes Netzwerk in der Porenlösung gelöster Schutzkolloide stabilisiert (Abbildung 6-4). Im Vergleich zu den Aufnahmen, die zu späteren Zeitpunkten erstellt wurden, befand sich der Großteil des Polyvinylalkohols in der Lösung.

Das durch Desorption von den Polymerpartikeln in die Lösung übergegangene Schutzkolloid zog großflächig auf alle Oberflächen auf und bewirkte somit eine Stabilisierung der gesamten Suspension. Dabei wirkte der PVOH sowohl als Abstandshalter als auch als Bindeglied zwischen den Oberflächen der verschiedenen Komponenten. Die hohen Adsorptionsgrade, die mittels spektralphotometrischer Untersuchungen für den Leim A-Mi bestimmt wurden, lagen folglich nicht vordergründig in der Adsorption der Polymerpartikel auf den mineralischen Oberflächen begründet. Vielmehr war der starke Verbund aller Bestandteile über das Schutzkolloid dafür verantwortlich, dass sich nach dem Zentrifugieren nur wenige Partikel im Überstand befanden. Als Folge der „verklebenden“ Wirkung des Schutzkolloids lassen sich auch die deutlich erhöhten Viskositäten der modifizierten Systeme gegenüber der Nullprobe erklären, die sich unabhängig vom Wachstum festigkeitsbildende Hydratphasen einstellten (Kapitel 4.5.4). Potentielle Areale zur Keimbildung werden durch den hohen Belegungsgrad der mineralischen Oberflächen blockiert. Da die löslichen Polymere jedoch keinen geschlossenen Film auf den Oberflächen bilden, können Lösungsprozesse ungehemmt ablaufen.

Insgesamt lag eine sehr dichte Packung der mineralischen und polymeren Komponenten vor und auch wenn es zu diesem Zeitpunkt nur wenige Polymerpartikel gab, die sich in direktem

Kontakt miteinander oder mit mineralischen Oberflächen befanden, betrugen die Abstände zueinander meist nur wenige Nanometer (Abbildung 6-5).

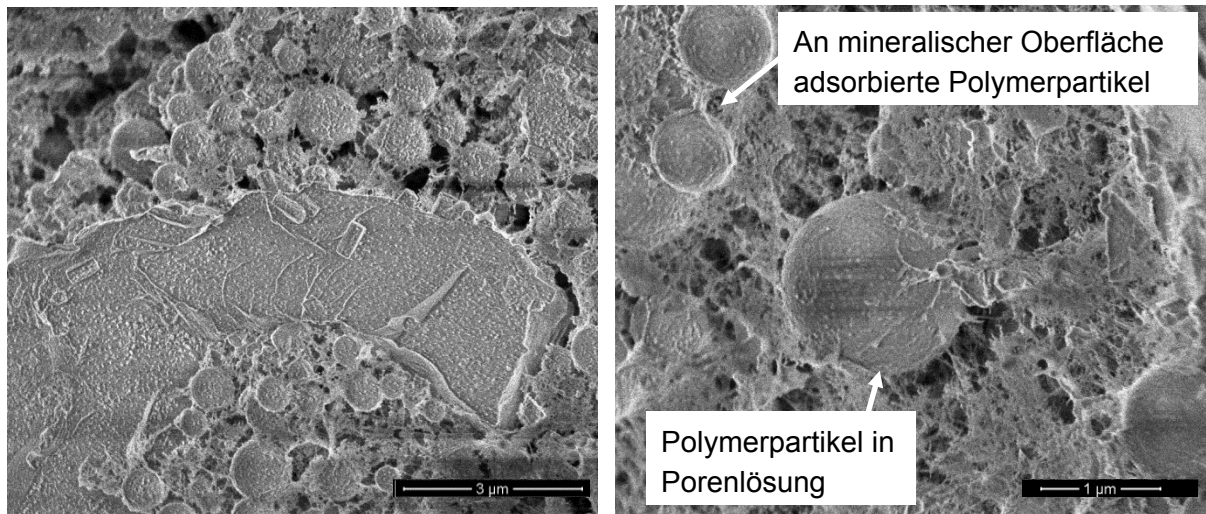


Abbildung 6-4: Cryo-Probe A-Mi nach 15-minütiger Hydratation

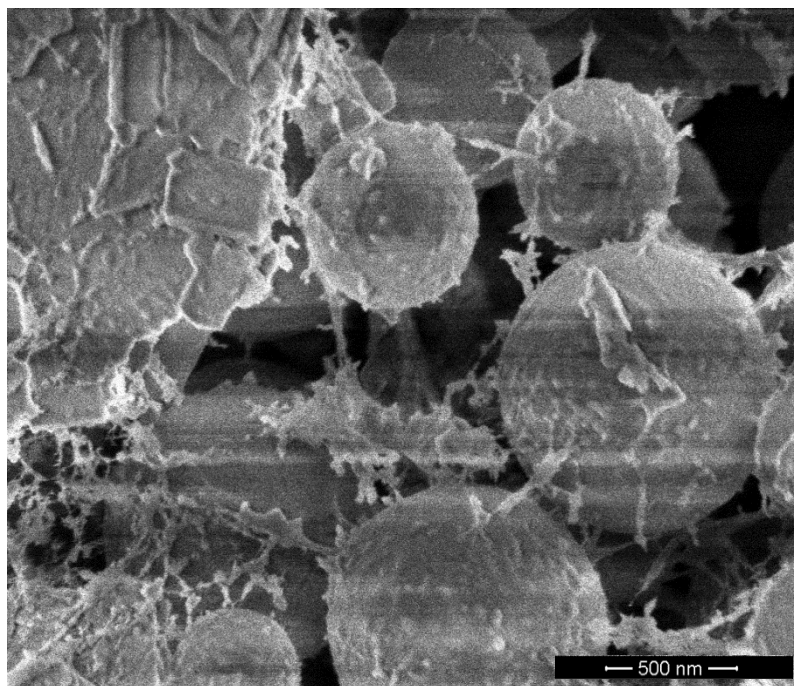


Abbildung 6-5: Cryo-Probe A-Mi nach 15-minütiger Hydratation

Deutlich verändert stellte sich das Gefüge nach einstündiger Hydratation dar (Abbildung 6-6). Das partikelüberbrückende, netzartige Schutzkolloid-Gebilde in den Porenräumen konnte kaum noch beobachtet werden, die Oberflächen hingegen waren mit den dichten Netzstrukturen des Polyvinylalkohols belegt. Die Schutzkolloidmakromoleküle, die von den Polymeroberflächen zunächst in die Flüssigphase desorbiert waren, lagerten sich vermehrt an den Oberflächen an (Abbildung 6-6, rechts). Infolge der fehlenden Stabilisierung adsorbierte auch der Großteil der partikulären Polymere auf den mineralischen Oberflächen. Auch der direkte Kontakt der Polymerpartikel untereinander, im Sinne einer reversiblen Aggregation, wurde zunehmend festgestellt, wobei eine Deformation der Partikel zu diesem Zeitpunkt nicht statt-

fand. Das Unwirksamwerden der Stabilisation kann u. a. auf die Bildung von Calcium-PVOH-Komplexen zurückgeführt werden. Durch die Komplexbildung wird die nach außen wirkende Ladung des Schutzkolloids neutralisiert und die abstoßende Wirkung dadurch herabgesetzt. Die Energiebarriere zwischen den Partikeln sinkt und ermöglicht eine Annäherung auf einen Abstand, bei dem die attraktiven Kräfte überwiegen.

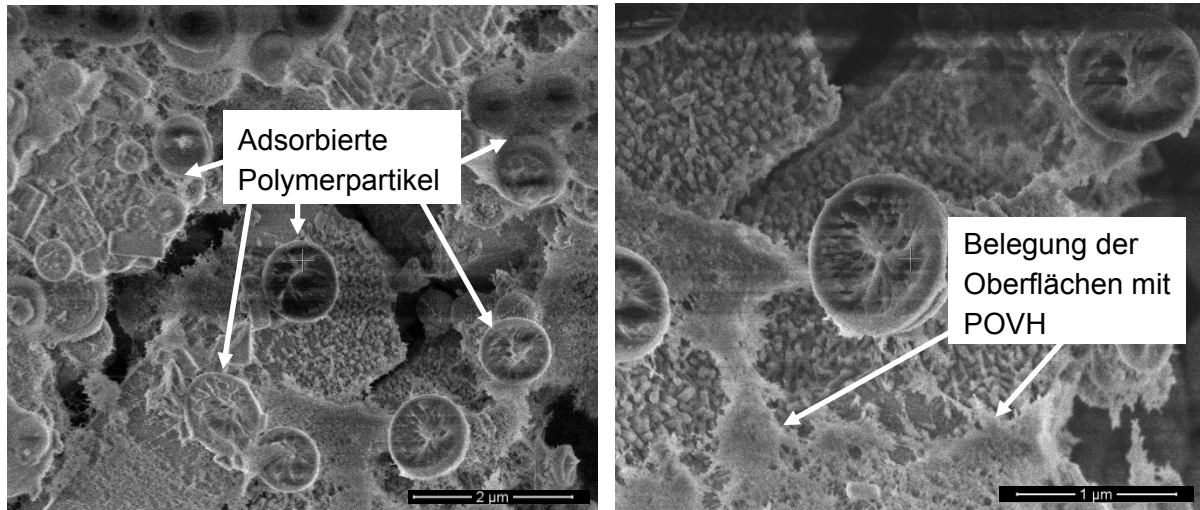


Abbildung 6-6: Cryo-Probe A-Mi nach einstündiger Hydratation

Nach dreistündiger Hydrationszeit lag das Gefüge weitestgehend unverändert vor. Die in Abbildung 6-7 dargestellten Aufnahmen zeigen, dass ein Großteil der Polymerpartikel zwar auch zu diesem Zeitpunkt noch vom Polyvinylalkohol umgeben war, jedoch scheint die Energiebarriere derart niedrig gewesen zu sein, dass die Partikel in Kontakt gelangen konnten und aggregierten.

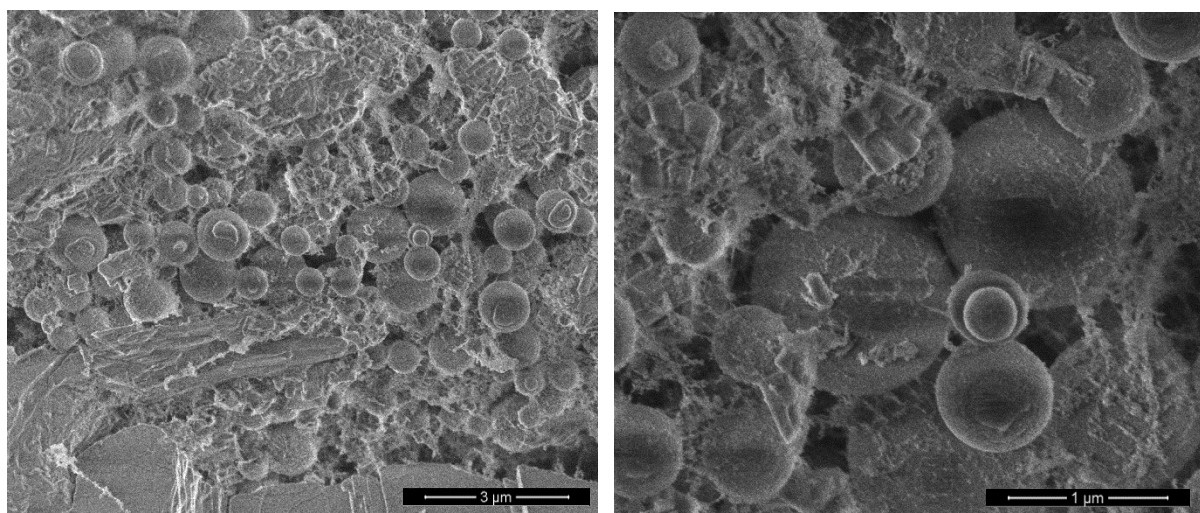


Abbildung 6-7: Cryo-Probe A-Mi nach dreistündiger Hydratation

Über den Betrachtungszeitraum blieben die Partikel der Dispersion A-VAc/E in ihrer Form weitestgehend stabil, deformierte Partikel wurden kaum beobachtet. Lediglich ein geringer Teil miteinander in Kontakt befindlicher Polymere begann nach dreistündiger Hydrationsdauer zu koagulieren (Abbildung 6-8), was der zweiten Phase der Filmbildung entspricht

(Kapitel 3.2.1.2) und Voraussetzung für die Interdiffusion der Polymere über die Grenzflächen hinweg ist. Die Antriebskräfte für die Deformation können in erster Linie Änderungen der Grenzflächenspannung zwischen Partikel und Flüssigphase oder der vollständige Entzug der Flüssigphase sein, die bewirken dass der Druck auf das Partikel steigt. Die Abbildung 6-8 wurde an der Grenzfläche einer Luftpore aufgenommen, so dass die Deformation der hier dargestellten Partikel auf Letzteres zurückzuführen ist.

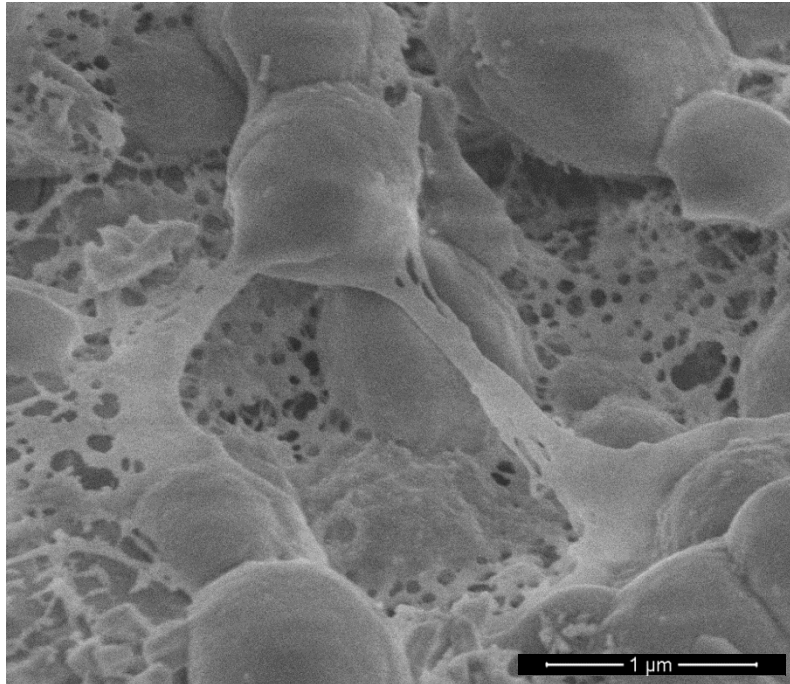


Abbildung 6-8: Cryo-Probe A-Mi nach dreistündiger Hydratation, vereinzelt Deformation der Polymerpartikel

Dass der Großteil der Polymere im Gefüge zu diesem und auch zu späteren Zeitpunkten (Abbildung 6-9) nicht vollständig verfilmt, lässt sich auf das alkalische Milieu der Porenlösung und die Gegenwart von komplexbildenden Ionen zurückführen. Untersuchungen von GRETZ und PLANK [111] zeigten bereits für anionisch stabilisierte Polymerpartikel, dass die Koaleszenz bei hohen pH-Werten deutlich behindert wird, was u. a. auf die Anlagerung der Calciumionen an der Polymerpartikeloberfläche zurückgeführt wurde.

Dass auch die nichtionisch stabilisierten Partikel der hier untersuchten VAc/E-Dispersionen eine erhöhte Affinität zu den Erdalkalien-Ionen aufweisen, zeigten die Untersuchungen des Kapitels 5. Infolge der Anreicherung von Calciumionen an der Polymerpartikeloberfläche blieb ein Teil der Polymerpartikel selbst nach 14-tägiger Hydratation (Abbildung 6-9, rechts) weitestgehend formstabil und auch das Durchwachsen und Aufwachsen von Hydratphasen scheint die Stabilität der Sphären kaum vermindert zu haben.

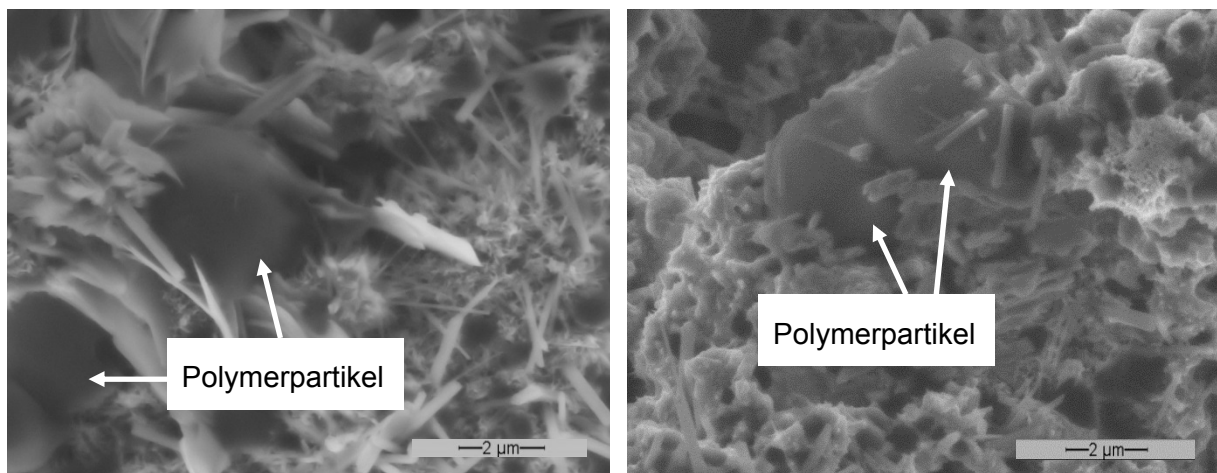


Abbildung 6-9: ESEM-Probe A-Mi nach 24-stündiger (links) und 14-tägiger (rechts) Hydratation

Modifizierter Zementleim B-Mi

In Analogie zum modifizierten Zementleim A-Mi waren die Polymerpartikel der Dispersion B-VAc/E nach 15-minütiger Hydratation des Leimes B-Mi durch ein dichtes Schutzkolloid-Netzwerk in der Porenlösung stabilisiert (Abbildung 6-10). Zusammenlagerungen, die mutmaßlich schon vor dem Mischen innerhalb der Polymerdispersion vorlagen, wurden zu jedem der Untersuchungszeitpunkte beobachtet. Dabei lagerten sich bevorzugt Partikel mit sehr kleinen Partikeldurchmessern (ca. 100 nm) an deutlich größere Sphären an, wie es beispielsweise in der rechten Aufnahme der Abbildung 6-10 dargestellt ist.

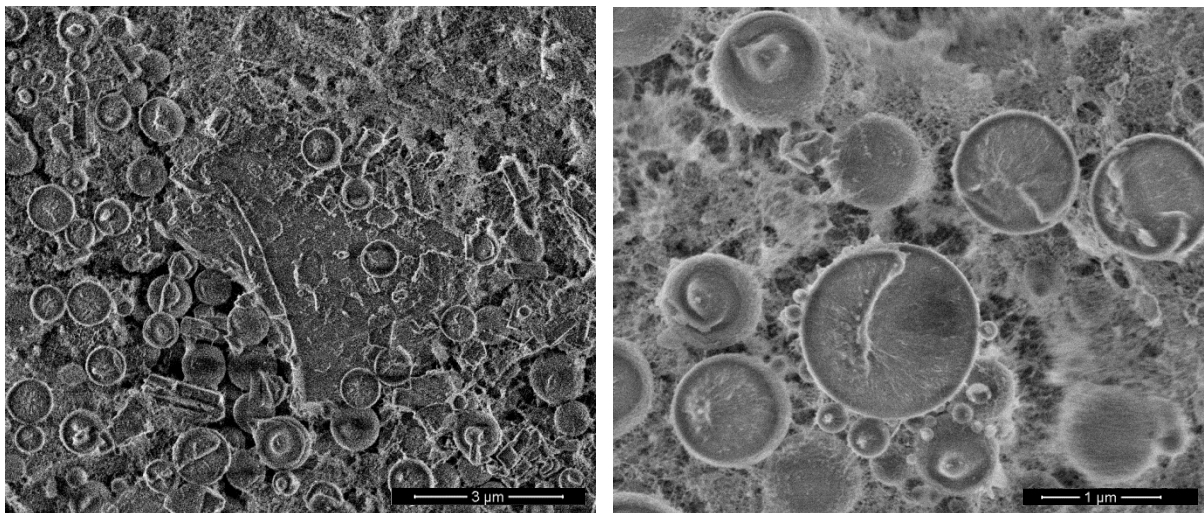


Abbildung 6-10: Cryo-Probe B-Mi nach 15-minütiger Hydratation

Das Schutzkolloid-Netzwerk blieb in B-Mi über einen deutlich längeren Zeitraum stabil. So konnte auch nach einstündiger Hydrationsdauer noch eine Vielzahl von Polymerpartikeln beobachtet werden, die durch den Polyvinylalkohol in der Porenlösung stabilisiert wurden (Abbildung 6-12), während im Leim A-Mi bereits die Destabilisierung der Suspension und infolgedessen die Adsorption der Polymerpartikel an den mineralischen Oberflächen beobachtet werden konnten. Der Adsorptionsgrad, der für B-Mi zu diesen Zeitpunkten berechnet wurde, lag zwischen 60 % und 70 %, wobei dieser Wert reflektierend betrachtet eher die Summe aus den tatsächlich adsorbierten und den über das Schutzkolloid verbundenen Polymerpartikeln angibt.

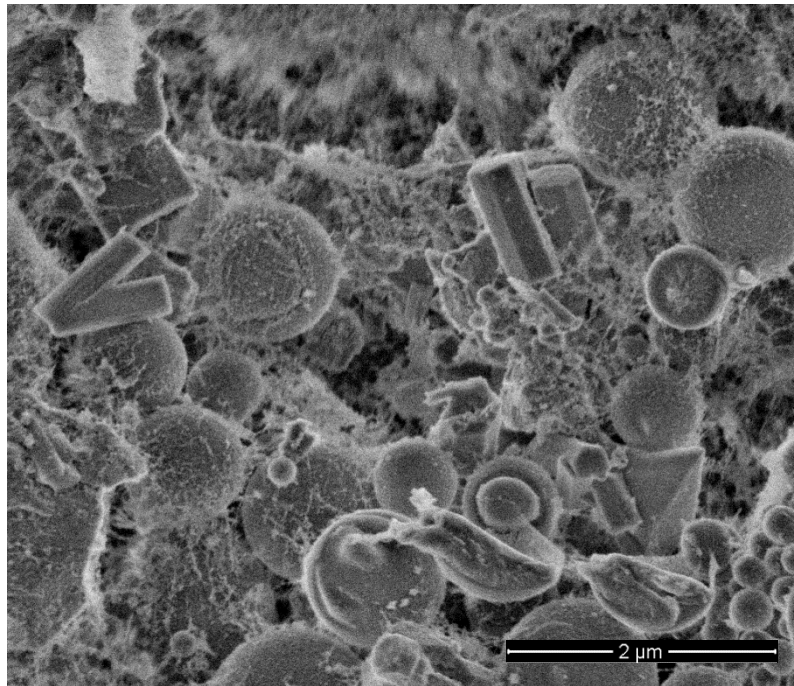


Abbildung 6-11: Cryo-Probe B-Mi nach 15-minütiger Hydratation

Die Abbildungen 6-11 und 6-12 zeigen, dass die Abstände zwischen den Polymerpartikeln in B-Mi sowohl nach 15 Minuten als auch nach einer Stunde z. T. vergleichbar gering waren, wie im Leim A-Mi nach 15-minütiger Hydratationsdauer. Es hatte jedoch den Anschein, dass sich vergleichsweise viel PVOH auf den Polymerpartikeloberflächen befand, der dort als Abstandshalter wirken konnte, so dass eine Agglomeration über einen längeren Zeitraum unterbunden wurde.

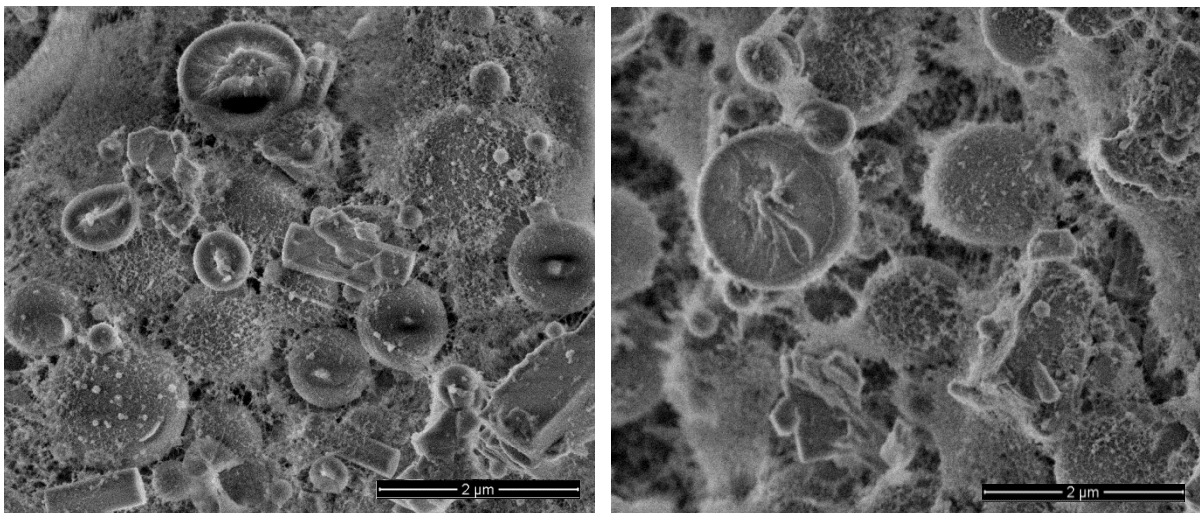


Abbildung 6-12: Cryo-Probe B-Mi nach einstündiger Hydratation

Nach dreistündiger Hydratationsdauer wurden auf den mineralischen Oberflächen der Zementpartikel und der wachsenden Hydratphasen zunehmend adsorbierte Polymerpartikel im Gefüge beobachtet (Abbildung 6-13, links). Doch auch das partikelüberbrückende, netzartige Schutzkolloid-Gebilde in den Porenräumen war zu diesem noch vielfach vorhanden (Abbildung 6-13, links). Letzteres stellte sich jedoch nicht mehr so engmaschig dar wie zu

den früheren Zeitpunkten und auch die Oberflächen der Polymerpartikel schienen weniger stark mit dem Schutzkolloid belegt zu sein.

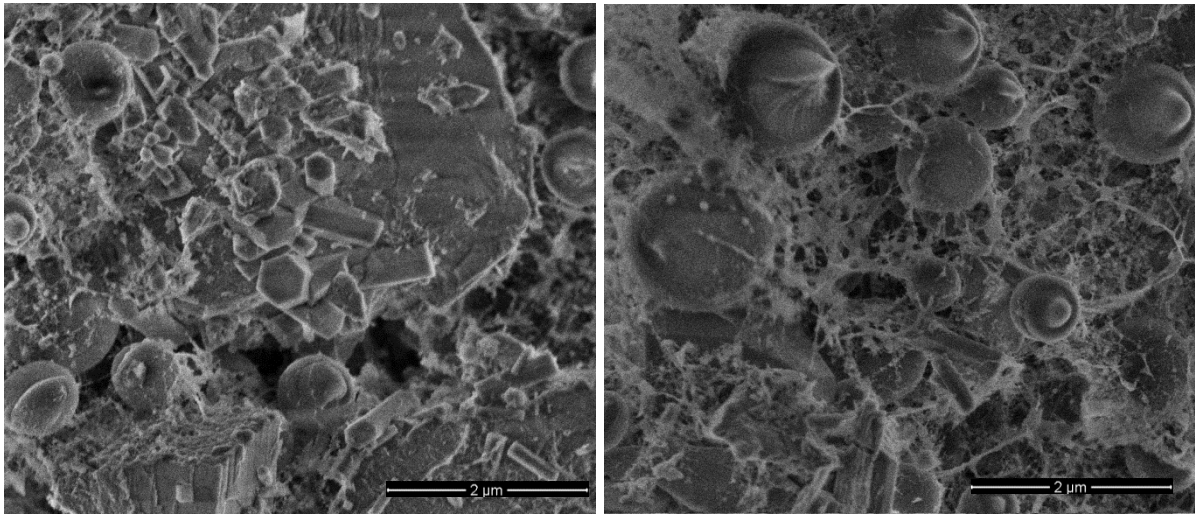


Abbildung 6-13: Cryo-Probe B-Mi nach dreistündiger Hydratation

Da der Prozess der Destabilisierung des Leimes B-Mi deutlich langsamer ablief als beim Leim A-Mi, wurde die Suspension nach sechsstündiger Hydrationsdauer nochmals untersucht. Aufgrund der festeren Konsistenz von A-Mi war eine cryo-Präparation zur vergleichenden Analyse der Leime zu diesem Zeitpunkt nicht möglich.

Die Cryo-Aufnahmen des Leimes B-Mi nach sechsstündiger Hydratation sind in den Abbildungen 6-14 und 6-15 dargestellt.

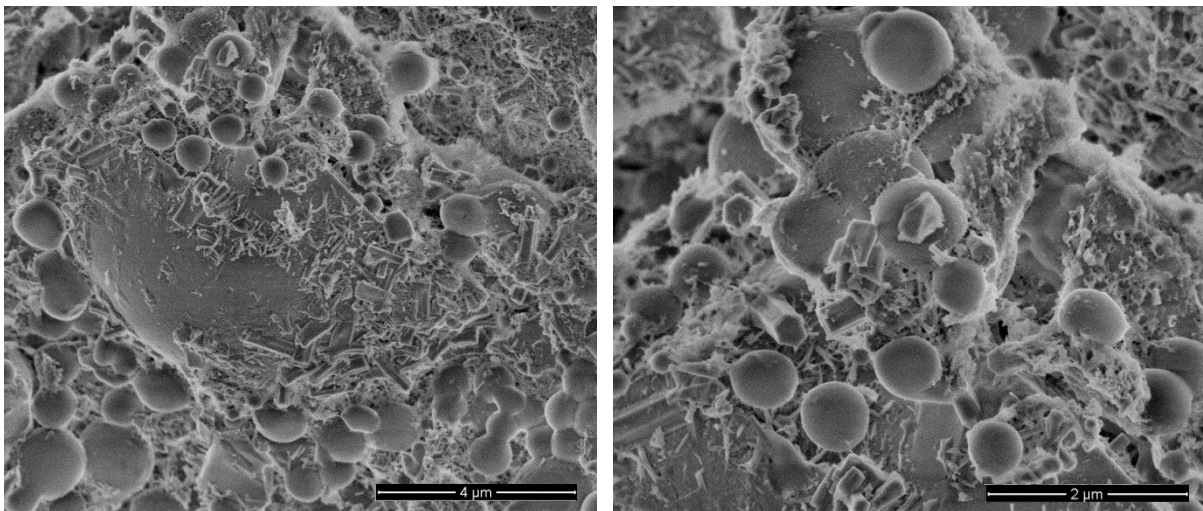


Abbildung 6-14: Cryo-Probe B-Mi nach sechsstündiger Hydratation

Auch zu diesem Zeitpunkt konnten noch stabilisierte Polymerpartikel in der Porenlösung beobachtet werden, doch vorwiegend lagen die Partikel adsorbiert an den mineralischen Oberflächen vor. Zunehmend wurden auch Konglomerate irreversibel aggregierter Polymere erkannt. Zu diesem Zeitpunkt der Hydratation spielte neben der verminderten Wirksamkeit des Schutzkolloids möglicherweise eher der Umsatz von Wasser durch das Hydratphasenwachs-

tum eine Rolle. Mit einem abnehmenden Wasseranteil der Suspension verringert sich auch das Platzangebot für dispergierte Polymerpartikel. Dass die Komplexierung des PVOH durch die Calciumionen auch in B-Mi stattfindet, zeigten die Untersuchungen des vorhergehenden Kapitels. Dass sie aufgrund des erhöhten PVOH-Gehaltes vermehrt stattfindet, konnte jedoch nicht gezeigt werden. Somit ist davon auszugehen, dass diese Wechselwirkung den Stabilitätszustand der gesamten Suspension nicht mehr signifikant beeinflusst, wenn das Schutzkolloid ausreichend hoch dosiert ist.

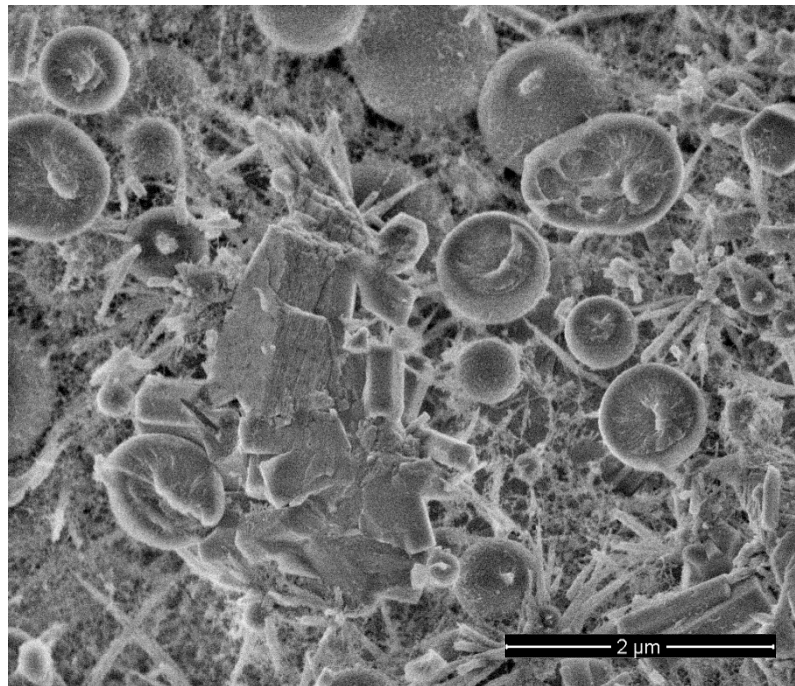


Abbildung 6-15: Cryo-Probe B-Mi nach sechsständiger Hydratation

Auf die Filmbildung der VAc/E-Partikel im Zementleim B-Mi hat die Interaktion mit den Calciumionen jedoch dieselben Auswirkungen wie im Leim A-Mi. Auch nach 14-tägiger Hydratation lagen infolge der Anreicherung von Ionen an der Polymerpartikeloberfläche noch stabile, sphärische Partikel im Gefüge vor.

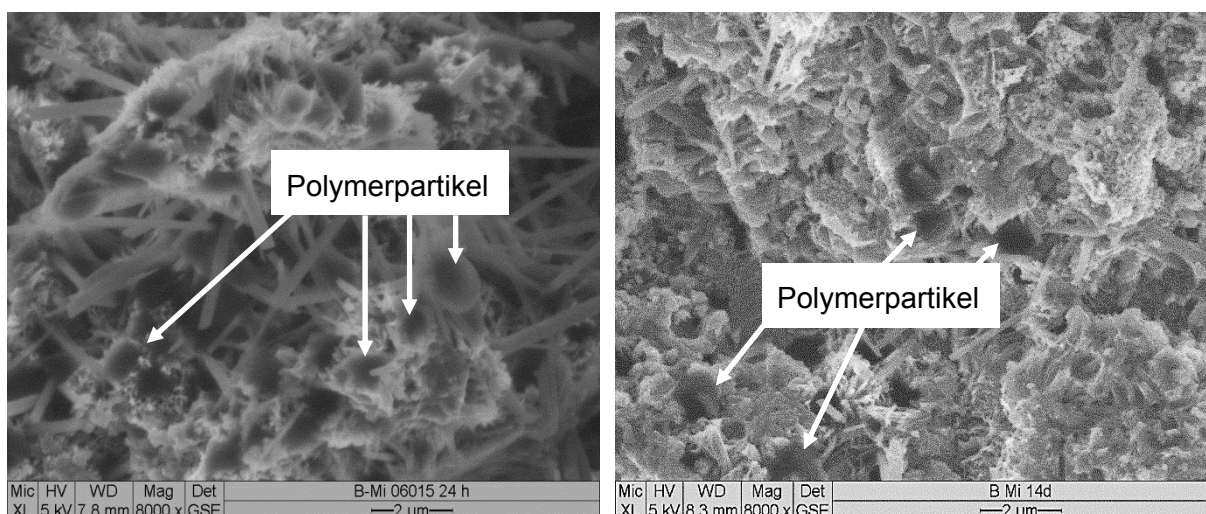


Abbildung 6-16: ESEM-Probe B-Mi nach 24-stündiger (links) und 14-tägiger (rechts) Hydratation

Partikel, die sich an den Grenzflächen von Luftporen anlagerten, zeigten in beiden modifizierten Leimen ein vollkommen anderes Filmbildungsverhalten als die zunächst in der Porenlösung dispergierten Partikel. Die Porenwände waren mit dichten Polymerfilmen überzogen, wie es in der Abbildung 6-17 beispielhaft für den Zementleim B-Mi nach 24-stündiger Hydratation dargestellt ist. Dass sich die Polymerpartikel bevorzugt in diesen Bereichen anlagern, aufgrund des erhöhten Partialdrucks deformieren und Filme bilden, während die Polymerpartikel innerhalb der Matrix z. T. noch ihre native sphärische Form besitzen, wurde in der Literatur schon mehrfach beschrieben (u. a. in [112]). Im Ausblick des Kapitels 7 wird basierend auf diesem Umstand eine Möglichkeit beschrieben, wie sich in zukünftigen Untersuchungen die Polymerverteilung mittels Computertomographie darstellen und quantifizieren ließe.

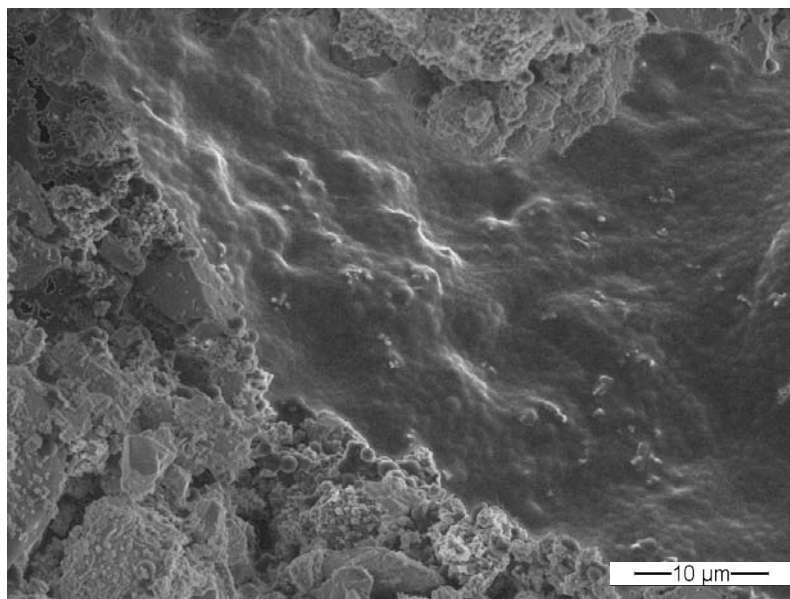


Abbildung 6-17: ESEM-Probe B-Mi nach 24-stündiger Hydratation

6.4.2 Zusammenfassung der Untersuchungen zur Mikrostruktur VAc/E-modifizierter Zementleime

Für die Erstellung rasterelektronenmikroskopischer Aufnahmen wurden die fließfähigen Zementleime cryo-präpariert, schrittweise sublimiert und bei einer niedriger Elektronenspannung von 2 kV abgebildet. Die erhärteten Zementsteine wurden gebrochen und ohne weitere präparative Eingriffe im ESEM-Modus untersucht.

Die für diese Untersuchungen zur Zementleimmodifikation ausgewählten Polymerdispersionen A-VAc/E und B-VAc/E unterschieden sich ausschließlich im Stabilisatorgehalt, die sonstigen Eigenschaften waren identisch. Zwar wiesen die Dispersionen auch unterschiedliche Glasübergangstemperaturen auf, doch diese Eigenschaft hängt direkt mit dem Stabilisatorgehalt zusammen. Unterschiedliche Adsorptions-, Deformations- oder Filmbildungsmechanismen konnten somit ohne weitere Einflüsse in Abhängigkeit von diesem Parameter diskutiert werden.

In Voruntersuchungen wurde zunächst das Erscheinungsbild der in der Porenlösung enthaltenen Bestandteile nach dem Sublimieren des amorphen Wassers abgeklärt. Es konnte gezeigt werden, dass der Polyvinylalkohol in modifizierten Zementleimen das Auftreten der typischen, segelartigen Salzfronten verhindert und die ehemals gelösten Ionen in eine feine Netzstruktur eingebunden werden. Basierend auf diesen Voruntersuchungen ließen sich die Änderungen des Erscheinungsbildes des Schutzkolloids und der Polymerpartikel auf Wechselwirkungen innerhalb der Suspension zurückführen. Zudem konnten bestimmte Effekte, die in den Hydratations- und Adsorptionsuntersuchungen erkannt wurden, auf mikrostruktureller Ebene aufgeklärt bzw. überprüft werden.

Wirkung des Polyvinylalkohols

Zum frühesten Untersuchungszeitpunkt, nach 15-minütiger Hydratation, wirkte der Polyvinylalkohol in beiden Systemen sowohl als Abstandshalter als auch als Bindeglied zwischen den partikulären Bestandteilen der Suspension und vermochte somit das gesamte System zu stabilisieren. Die Abstände der Polymerpartikel untereinander und zu den mineralischen Oberflächen betrugen bereits zu diesem Zeitpunkt meist nur wenige Nanometer. Zum Teil überbrückte das Netzgebilde zwar auch mehrere 100 nm, doch insgesamt lag eher eine sehr dichte Packung der mineralischen und der polymeren Komponenten vor.

Ein erhöhter Polyvinylalkoholgehalt bewirkte über den weiteren Verlauf der Hydratation eine nahezu unveränderte Stabilität des Zementleimes, während im vergleichbaren System mit geringerem Schutzkolloidanteil bereits nach einstündiger Hydratationsdauer die attraktiven Kräfte zwischen den Partikeln der Zement-Polymer-Suspension überwogen. Die Destabilisierung der gesamten Suspension ließ sich auf die verminderte Wirkungsweise des Schutzkolloids zurückführen, dessen Ladungsträger infolge der Komplexbildung mit den Calciumionen der Porenlösung nicht mehr repulsiv wirksam werden konnte. Das damit einhergehende Absinken der Energiebarriere zwischen den Partikeln ermöglichte die Annäherung der Partikel auf einen Abstand, bei dem die attraktiven Kräfte überwogen. Die Folge dieser Destabilisierung war die Flockung der Polymerpartikel und deren Adsorption an den mineralischen Oberflächen.

Bei einem höheren Schutzkolloidgehalt der Dispersion nahm der Einfluss der Komplexbildung auf den Stabilitätszustand ab. In diesem Fall werden nicht ausreichend Ionen nachgelöst, um die Wirkung des gesamten Schutzkolloids zu blockieren und die repulsiven Kräfte zwischen den Partikeln überwiegen deutlich länger. Die Destabilisierung in einem solchen System setzte nach etwa dreistündiger Hydratationsdauer ein, jedoch in geringerem Maße. So wurde zu diesem Zeitpunkt noch immer eine Vielzahl stabil in der Porenlösung dispergierter Partikel beobachtet.

Zu den Zeitpunkten, bei denen destabilisierende Effekte im modifizierten Zementleim dominierten, befand sich das Schutzkolloid vermehrt auf den mineralischen Oberflächen. Die Oberflächen der Polymerpartikel hingegen schienen weniger stark belegt zu sein. Auch die Erscheinungsform des löslichen Polymers war deutlich verändert. Anstelle der feinen Netzstrukturen wurden eher fadenartige Gebilde auf den verschiedenen Oberflächen erkannt.

Koagulation und Filmbildung

Die irreversible Aggregation der Polymerpartikel wurde vorwiegend an den Wandungen von Luftporen beobachtet. In der Zementleim- bzw. Zementsteinmatrix besitzen die VAc/E-Partikel beider Dispersionen eine sehr stabile Konstitution und sind auch nach 14 Tagen noch nicht vollständig verfilmt. Das gestörte Filmbildungsverhalten lässt sich auf das alkali-

sche Milieu der Porenlösung und die Gegenwart von komplexbildenden Ionen zurückführen. Infolge der Anreicherung von Calciumionen an der Polymerpartikeloberfläche wird die Interdiffusion über die Partikelgrenzen hinweg behindert, auch wenn sich die Partikel in direktem Kontakt miteinander befinden.

Bewertung der Adsorptionsuntersuchungen

In Analogie mit der spektralphotometrischen Bestimmung der Adsorptionsgrade konnte qualitativ bestätigt werden, dass das Adsorptionsverhalten direkt mit dem PVOH-Gehalt der Dispersionen korreliert. Bevorzugt adsorbieren die Partikel der Dispersion A-VAc/E, dies jedoch erst nach einstündiger Hydratation. Die hohen Adsorptionsgrade, die für den Leim A-Mi bereits nach 15-minütiger Hydratation bestimmt wurden, lagen nicht vordergründig in der Adsorption der Polymerpartikel auf den mineralischen Oberflächen begründet. Vielmehr war der starke Verbund aller Bestandteile über das Schutzkolloid dafür verantwortlich, dass sich nach dem Zentrifugieren nur wenige Partikel aus dem Leim lösten. Ebenso lässt sich die deutlich erhöhte Viskosität dieses Leimes nach 15 Minuten auf die verbindende Wirkung des Schutzkolloids zurückführen. Die Werte der Viskosität nehmen im weiteren Verlauf ab, was zeitlich mit der Destabilisierung der Zement-Polymer-Suspension zusammenfällt. Interessanterweise bewirkt ein höherer PVOH-Gehalt keine stärkere Verbundwirkung. Das Gegenteil ist der Fall, so dass angenommen wird, dass bei einem vermehrten Anteil nicht komplexierter, funktioneller Gruppen die Stärke des Verbundes der Komponenten untereinander schwächer ist, die Stabilität der Suspension jedoch über einen längeren Zeitraum aufrechterhalten wird.

Der Adsorptionsgrad, ist reflektierend betrachtet, die Summe tatsächlich adsorbierter und über das Schutzkolloid verbundener Polymerpartikel, wobei die Aufhebung der Stabilisierungswirkung des Polyvinylalkohols durch Wechselwirkungen mit den Ionen der Porenlösung berücksichtigt werden muss.

7 RESÜMEE

Ziel der Arbeit war es, das Adsorptionsverhalten ausgewählter Polymere und Schutzkolloide an den verschiedenen Phasen des Zementes zu beschreiben und basierend auf diesen Erkenntnissen das Konkurrenzverhalten beim Angebot unterschiedlicher mineralischer Oberflächen zu klären. Zudem wurden verschiedene Ansätze verfolgt, die Menge der adsorbierten Polymere zu festgelegten Zeitpunkten auch quantitativ zu erfassen und das Adsorptionsverhalten von Dispersionspartikeln und Schutzkolloiden mit deren Einfluss auf die Hydratationskinetik zementärer Systeme zu korrelieren.

Die Notwendigkeit diese Zusammenhänge zu verstehen ergibt sich aus praxisrelevanten Fragestellungen. Wieso wirkt sich beispielsweise der Einsatz scheinbar gleicher Dispersionen bei Verwendung desselben Zementes unterschiedlich auf die resultierenden Frisch- und Festmörteleigenschaften aus? Und warum bewirkt dieselbe Dispersion in unterschiedlichen zementären Systemen ebenfalls abweichende Eigenschaften? Diskrepanzen treten in diesem Zusammenhang insbesondere dann auf, wenn ein Teil des Zementes durch Gesteinsmehle oder andere Zusatzstoffe substituiert wird oder wenn die polymeren Systeme Additive enthalten, die die Wirkung der Dispersion trotz chemisch gleicher Polymerpartikel als Ganzes beeinflusst. Um maßgeschneiderte, wirksame Lösungen für verschiedene Anwendungen anbieten zu können, ist es also von ausgesprochen großer Bedeutung, die Wechselwirkungen zwischen den verschiedenen Komponenten zu kennen und diese auch messtechnisch erfassen zu können.

Zur umfassenden Beschreibung der Interaktionen zwischen den Polymeren und den verschiedenen mineralischen Oberflächen, des Adsorptions- und Filmbildungsverhaltens und der Beeinflussung der Hydratationskinetik wurden verschiedene Untersuchungsverfahren angewendet. Für alle Untersuchungen kamen vier nichtionisch stabilisierte Modelldispersionen zum Einsatz, von denen zwei analoger chemischer Zusammensetzung und Partikelgrößenverteilung waren und sich lediglich im Stabilisatorgehalt unterschieden. Die zwei weiteren Dispersionen wiesen neben einer anderen chemischen Struktur der Polymere und differierender Partikelgrößenverteilungen ebenfalls unterschiedliche Stabilisatorgehalte auf. Eine dieser Dispersionen war zudem mit einem weiteren anionischen Tensid stabilisiert.

Insbesondere die Wirkungsweise der stabilisierenden Additive und deren Einfluss auf die ablaufenden Adsorptionsmechanismen und die Mikrostrukturausbildung konnte in diversen Untersuchungen geklärt werden.

Beurteilung ausgewählter Verfahren hinsichtlich der Eignung für die Untersuchung von Adsorptionsmechanismen

1. Es konnte gezeigt werden, dass die elektroakustische Bestimmung des Zetapotentials eine geeignete Methode zur qualitativen Beurteilung der Adsorption von dispergierten und insbesondere von löslichen Polymeren, wie dem als Stabilisator eingesetzten Polyvinylalkohol, darstellt. In Titrationsexperimenten konnte gezeigt werden, welche Wirkung die Additive auf die Ausbildung der elektrochemischen Doppelschicht, im Vergleich zum nichtmodifizierten Ausgangsmaterial besitzen. Bei nicht stattfindender Adsorption der partikulären Polymere leisten diese einen messbaren Beitrag zum kolloidalen Vibrationsstrom. Differenzierbare Effekte in den elektrokineti-

schen Untersuchungen konnten eindeutig dem variierenden Stabilisatorgehalt zugeordnet werden, wenn sich die Polymerdispersionen sowohl in der chemischen Zusammensetzung als auch hinsichtlich der Partikelgrößenverteilung gleich waren. Der Vorteil dieser Messmethode gegenüber anderen Verfahren zur Bestimmung elektrokinetischer Eigenschaften liegt darin, dass realitätsnahe Konzentrationen untersucht werden können, wobei Ladungen von gelösten Substanzen durch Hintergrundmessungen der Flüssigphase berücksichtigt werden müssen.

2. Hingegen erwies sich die Lasergranulometrie aufgrund der starken Einflussnahme auf die Konstitution der Zementleime, durch den messtechnisch bedingten hohen Verdünnungsgrad, als nicht geeignet.
3. Die Verdünnung spielt auch bei der Bewertung von Strömungspotentialmessungen und der Bestimmung von Ladungen über die Elektrolyttitration eine maßgebliche Rolle. Die Ionisation funktioneller Gruppen im alkalischen Milieu und deren Ladungsneutralisation durch positiv geladene Ionen sind im hohen Maße von der Elektrolytkonzentration und der Nähe der Partner zueinander abhängig. Somit konnten lediglich tendenzielle Ergebnisse gewonnen werden, eine tatsächliche Quantifizierung der Ladungen von löslichen und partikulären Polymeren unter realitätsnahen Bedingungen gelang nicht.
4. Durch die Weiterentwicklung bereits bestehender Arbeitsvorschriften zu spektralphotometrischen Adsorptionsuntersuchungen gelang es über die Erstellung von Verdünnungsreihen und durch die Extrapolation der so gewonnen Einzelwerte, die Adsorptionsgrade in unverdünnten Systemen zu berechnen. Die Methode erwies sich als geeignet, die Affinitäten zu ausgewählten mineralischen Oberflächen auch semi-quantitativ zu beschreiben. Es ist jedoch zu beachten, dass der extrapolierte Adsorptionsgrad als Summe tatsächlich adsorbierter und über das Schutzkolloid im Gefüge festgehaltener Polymerpartikel berechnet wird. Die Berechnung des Desorptionsgrades über die Erstellung von Verdünnungsreihen ermöglicht es, die Stärke dieser adhäsiven Verbindungen zu beurteilen.

Insbesondere bei hohen Verdünnungsstufen können in der Flüssigphase stabilisierte, mineralische Feinstbestandteile die Reproduzierbarkeit der Messergebnisse z. T. deutlich beeinflussen.

5. Die rastelektronenmikroskopische Betrachtung cryo-präparierter Zementleimproben ermöglichte es, die Mikrostruktur im suspensiven Zustand zu erfassen, ohne die Anlagerung von Polymerpartikeln zu erzwingen, wie es bspw. bei der Vakuumpräparation der Fall ist. Dass die in der Flüssigphase gelösten Ionen, Schutzkolloidmakromoleküle und Komplexe infolge der Sublimation neue Konstellationen bilden und sich umorientieren, liegt in der Natur der Präparationsart. Dennoch beinhalten die Änderung der Erscheinungsform und der Position dieser Strukturen wichtige Informationen, die in Wechselbeziehung zu den Ergebnissen der Adsorptionsuntersuchungen gebracht werden konnten.

Beurteilung der Wirkungsweise nichtionischer Schutzkolloide und der Adsorption von Dispersionspartikeln

Zur qualitativen Bewertung der Adsorption der Dispersionspartikel und der als Stabilisator enthaltenen Polyvinylalkohole auf den Oberflächen des Zementes, der reinen Klinkerphasen und der Zuschlagstoffe Kalksteinmehl und Quarzmehl, wurde hauptsächlich die Elektroakustik angewendet. Ergänzend wurden durch die Bestimmung des Strömungspotentials die Wechselwirkungen der organischen Systeme mit verschiedenen Elektrolytlösungen analysiert und über die Ladungstitration die Ladungen der Polymerdispersionen in Abhängigkeit von der Ionenstärke der Flüssigphase bestimmt. Um die hier gewonnenen Erkenntnisse zu überprüfen, erfolgte zudem die Analyse der Zementleimporenlösung. Eine semiquantitative Berechnung der Menge adsorbierter Polymere gelang mit Hilfe der Spektralphotometrie. In den Untersuchungen mit dieser Methode wurde die Konzentration der in der Porenlösung befindlichen Polymerpartikel zu frühen Zeitpunkten der Hydratation bestimmt.

6. Nichtionisch stabilisierte Dispersionen besitzen eine nachweisbare Oberflächenladung. Die funktionellen Gruppen oberflächlich verankerter oder adsorbierter Schutzkolloidmakromoleküle auf den Polymerpartikeln bewirkten zusammen mit den partikeleigenen Ladungsträgern ein negatives Zetapotential in jedem der vier Systeme im Originalzustand.
7. In stark verdünnten Polymerdispersionen und PVOH-Lösungen stieg mit steigender Ionenstärke die negative Ladung durch die Ionisation funktioneller Gruppen betragsmäßig an. Da neben den Schutzkolloiden auch die Polymerpartikel selbst ionisierbare Gruppen besitzen, sind die für die Dispersionen ermittelten Ladungen als Summe der Beiträge aller Ladungsträger zu betrachten. Zetapotentialmessungen zeigten wiederum, dass die Polymerpartikel in weniger stark verdünnten Systemen, deren Verhältnis von Feststoff zu Flüssigphase den tatsächlichen Bedingungen innerhalb eines Zementleimes entspricht, durch die Adsorption von positiven Ionen aus dem Dispersionsmedium eine Ladungsumkehr erfahren.
8. Die Neigung eines teilverseiften Polyvinylalkohols zur Komplexbildung mit den Calciumionen aus der Porenlösung wurde ebenfalls mit der elektroakustischen Messmethode erfasst. Die Komplexbildung bewirkte, dass insgesamt mehr Calciumionen aus den Zementteilchen gelöst werden, da sich das Lösungsgleichgewicht verschiebt, wenn komplexierte Ionen nicht mehr in die Lösungsbilanz eingehen. In der Konsequenz kommt es in der Nähe der Partikeloberfläche zu einer erhöhten Calciumionenkonzentration, die wiederum das messbare Potential des Partikels verändert. Wurden keine Ionen aus den mineralischen Partikeln nachgelöst, wie es bspw. für Quarzmehlpartikel der Fall war, trat auch keine Änderung des Ausgangspotentials in Gegenwart des teilverseiften Polyvinylalkohols ein. Aufgrund des geringen Anteils ionisierbarer Acetatgruppen wurde diese Wirkungsweise für vollverseifte Polyvinylalkohole nicht bestimmt.
9. Die Affinität von Polyvinylalkohol zu mineralischen Oberflächen ist in den meisten Fällen sehr hoch. Zwischen den Quarzmehlpartikeln (in Wasser) und dem Schutzkolloid wirkende repulsive Kräfte bilden davon die Ausnahme. Beim Einsatz von Porenlösung als Dispergiermedium ist die Neigung der meisten Polymere zur Anlagerung

um ein Vielfaches größer. Dies hängt mit der Destabilisierung der Polymere durch die Komplexierung des als Stabilisator eingesetzten Polyvinylalkohols zusammen. Zudem ändert sich der Aufbau der elektrochemischen Doppelschicht um die Quarzpartikel. Die Dicke der diffusen Schicht nimmt aufgrund des erhöhten Aufkommens an Gegenionen ab, ebenso wie die Distanz zwischen den Partikeln. Somit ist der Abstand, den das Schutzkolloid überbrücken muss, deutlich geringer und die Suspension insgesamt stabiler. Die Ausnahme bildet die mit Dispersion C-VCE modifizierte Quarzmehlsuspension, in der die Abstoßungskräfte zwischen den organischen und mineralischen Oberflächen die Adsorption verhindern. Diese Dispersion enthält neben dem Polyvinylalkohol ein weiteres Additiv, welches anionischer Natur ist und die interpartikuläre Repulsion bewirkt.

10. Das Adsorptionsverhalten der Dispersionspartikel wird maßgeblich vom Stabilisatorgehalt im Serum, den tatsächlich auf der Polymeroberfläche befindlichen Stabilisatormolekülen in Abhängigkeit von der vorhandenen spezifischen Oberfläche und den physikalischen Bedingungen in der Suspension bestimmt. Steht genügend Trägerflüssigkeit im Leim zur Verfügung, befinden sich die Polymerpartikel aller Dispersionen vorwiegend im Medium dispergiert und werden vom Polyvinylalkohol stabilisiert. Die z. T. durch Desorption in das Flüssigmedium übergegangenen Stabilisatormoleküle belegen zudem großflächig die mineralischen Oberflächen und verbinden die verschiedenen Komponenten miteinander. Dieser Verbund bewirkt eine Stabilisierung der gesamten Suspension und ist für die Viskositätserhöhung und die erhöhten Ultraschalllaufzeiten verantwortlich. Zum frühesten Untersuchungszeitpunkt, nach 15-minütiger Hydratation, konnte das Adsorptionsverhalten der verschiedenen Polymerpartikel in allen untersuchten mineralischen Suspensionen direkt mit dem Stabilisatorgehalt der Polymerdispersionen korreliert werden. Die Affinität zu den mineralischen Oberflächen sank mit zunehmendem PVOH-Gehalt, wobei korrekterweise von der Stärke der Einbindung der Partikel in die Suspension gesprochen werden muss. Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen VAc/E-modifizierter Zementleime deuten darauf hin, dass bei einem vermehrten Anteil nicht komplexierter funktioneller Gruppen die Stärke des Verbundes der Komponenten untereinander schwächer ist, die Stabilität der Suspension jedoch über einen längeren Zeitraum aufrechterhalten bleibt.
11. Infolge der Komplexierung des Schutzkolloids durch die Calciumionen der Zementleimporenlösung ändern sich die Stabilitätsverhältnisse innerhalb der Suspension und ein verstärktes Adsorbieren der Polymere setzt ein. In Systemen mit erhöhtem Stabilisatorgehalt werden nicht ausreichend viele Ladungen des Schutzkolloids durch Komplexierung neutralisiert, um die Destabilisierung der Suspension zu bewirken. Erst wenn durch ablaufende Hydratationsprozesse weniger Raum im Flüssigmedium zur Verfügung steht, geschieht die eigentliche, in dem Fall physikalisch bedingte Adsorption.
12. Die dichteste Belegung mit Polymeren findet an den Luftporenwandungen statt. Die Luftporen, die beim Rührvorgang durch den Energieeintrag entstehen, werden dabei ebenfalls durch das Schutzkolloid stabilisiert. Aufgrund der dichten Belegung und des erhöhten Drucks auf die Partikel entspricht das Deformations- und Filmbildungsverhalten in diesen Bereichen der Filmbildung von Kunststoffbeschichtungen auf einem

Substrat. Innerhalb der Zementmatrix deformieren die Polymerpartikel bei zunehmendem Wasserentzug und dem damit einhergehenden Druckaufbau. Infolgedessen geraten die Partikel in direkten Kontakt miteinander, jedoch wird die vollständige Filmbildung, also die Interdiffusion der Polymere über die Partikelgrenzen hinweg, durch an der Polymerpartikeloberfläche befindliche Ionen der Porenlösung behindert.

Adsorptionsmechanismen in Korrelation mit der Hydratationskinetik

Neben der differentialkalorimetrischen Erfassung des Hydratationsverlaufs wurden die Zementleime hinsichtlich verschiedener physikalischer Parameter charakterisiert. Methoden wie der Vicat-Nadel-Test und die Messung der Ultraschalllaufzeit wurden jedoch durch den erhöhten Luftporengehalt polymermodifizierter Leime deutlich beeinflusst. Der Vergleich der modifizierten Systeme mit einer nichtmodifizierten Referenz ist hinsichtlich der physikalischen Parameter nicht aussagekräftig, da das poröse Gefüge der modifizierten Leime einen weitaus geringeren Widerstand gegen das Eindringen der Vicat-Nadel leistet und der Ultraschallimpuls ein geringeres Feststoffvolumen durchläuft. Untereinander sind die modifizierten Systeme jedoch aufgrund ähnlicher Gesamtporenvolumina, die mittels Computertomographie bestimmt wurden, durchaus vergleichbar. Im Ergebnis dieser Untersuchungen in Korrelation mit den Adsorptionsuntersuchungen und der mikrostrukturellen Analyse der Zementleime wurden folgende Erkenntnisse gewonnen:

13. Der Beginn der Beschleunigungsperiode wurde durch alle zur Modifizierung verwendeten polymeren Systeme deutlich verzögert. Dieser Effekt liegt nicht maßgeblich in der geringfügigen Verlängerung der Induktionsphase begründet, sondern ist auf veränderte Lösungs- und Fällungsprozesse und auf eine verzögerte Keimbildung zurückzuführen, die die Ruhephase verlängern.
14. Nicht die Adsorption der Dispersionspartikel, sondern die Anlagerung der Schutzkolloide aus der Flüssigphase bewirkt hauptsächlich die Verzögerung des Beginns der Acceleration. In Abhängigkeit vom steigenden Polyvinylalkoholgehalt der Dispersionen nimmt die Verzögerung der Hydratation zu.
15. Potentielle Areale zur Keimbildung werden durch die Belegung der mineralischen Oberflächen mit dem Schutzkolloid blockiert. Da die löslichen Polymere jedoch keinen geschlossenen Film auf den Oberflächen bilden, können Lösungsprozesse weitestgehend ungehemmt ablaufen.
16. Gelöste Calciumionen bilden zum Teil Komplexe mit dem Schutzkolloid und stehen nicht für das Hydratphasenwachstum zur Verfügung. Erst wenn die Sättigungskonzentration durch nachgelöste Ionen erreicht wird, beginnt die Hauptreaktion.
17. Auch der Erstarrungsbeginn und die mittels Ultraschall bestimmte Verfestigung wurden bei sehr hohem PVOH-Gehalt deutlich verzögert. Die erhöhte insgesamt freiwerdende Wärme derartig modifizierter Leime zu den bestimmten Erstarrungszeitpunkten deutet darauf hin, dass tatsächlich mehr Ionen in Lösung gehen müssen, bevor der Leim erstarrt.

Ausblick

Die Entwicklung einer Methode zur Quantifizierung der tatsächlich adsorbierten Polymerpartikel an verschiedenen mineralischen Oberflächen bleibt Gegenstand zukünftiger Forschungsarbeiten. So ist insbesondere von Interesse, wie groß der Anteil an den Porenwänden adsorbierter Polymere im Vergleich zum Polymergehalt innerhalb der Zementsteinmatrix ist und ob sich Affinitäten, wie sie für die verschiedenen mineralischen Suspensionen semiquantitativ bestimmt wurden, innerhalb der erhärteten Zementsteinmatrix bestätigen lassen.

Um beispielsweise die Menge adsorbierter Polymere im Grenzbereich von Luftporen zu ermitteln, können Dichteunterschiede zwischen Luft, Polymeren und der Zementsteinmatrix genutzt werden, um computertomographisch generierte Bilddaten hinsichtlich dieser Fragestellungen zu analysieren. Der Effekt der bevorzugten Anlagerung und begünstigten Filmbildung von Polymerpartikeln an den Wänden von Luftporen lässt sich nutzen, um über die Bildeigenschaften (Grauwerte) dieser Bereiche auch Polymere im Gefüge von der restlichen Matrix zu separieren. Die CT-Aufnahme des Zementsteines D-Mi in Abbildung 7-18 zeigt, wie über die Verwendung von Falschfarben eine für das Auge erfassbare Visualisierung dieser Bereiche aussehen könnte. Um die Visualisierung der Struktur zu verfeinern, können ergänzende bildgebende Verfahren zum Einsatz kommen. Denkbar wäre beispielsweise ein Kombination der computertomographisch gewonnen Bilddaten mit rasterelektronenmikroskopisch gewonnen Informationen zur Polymerfilmdicke.

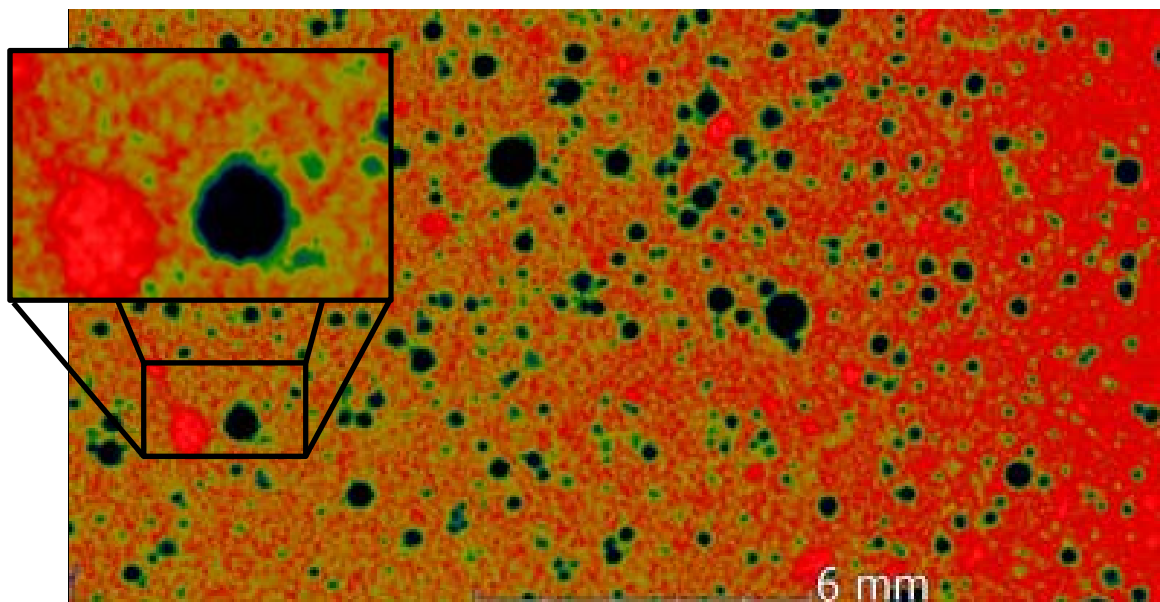


Abbildung 7-18: Computertomographische Aufnahme der Zementstein-Probe D-Mi

Eine kombinierte Analyse wäre auch dann denkbar, wenn geklärt werden soll, ob es bevorzugte Adsorptionsplätze innerhalb der Zementsteinmatrix gibt. Können mittels CT lediglich Grauwerte in Relation zum hellsten Wert (höchste Röntgendichte) und zum dunkelsten Wert (geringste Röntgendichte) ausgegeben werden, ließe sich möglicherweise über die EDX-Analyse im Rasterelektronenmikroskop eine Zuordnung von Elementanalysen zu den Grauwerten im CT-Bild vornehmen.

QUELLENVERZEICHNIS

- [1] R. a. L. Jones: *Soft Condensed Matter*, Oxford University Press, Oxford **2002**.
- [2] B. Derjaguin und L. Landau: *Theory of the stability of strongly charged lyophobic sols and of the adhesion of strongly charged particles in solution of electrolytes* In: Acta Physiochimica U.R.S.S. Vol. 14 **1941** S. 633 - 662.
- [3] E. J. W. Verwey und J. T. G. Overbeek: *Theory of the stability of lyophobic colloids*, Elsevier Pub. Co., New York **1948**.
- [4] R. H. Müller: *Zetapotential und Partikelladung in der Laborpraxis*, 37. Auflage, Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft mbH, Stuttgart **1996**.
- [5] H.-J. Jacobasch, F. Simon und P. Weidenhammer: *Adsorption of ions onto polymer surfaces and its influence on zeta potential and adhesion phenomena*. In: Colloid and polymer science Vol. 276 (5) **1998**.
- [6] J. W. Gooch: *Encyclopedic Dictionary of Polymers*, Springer Science+Business Media (Hrsg.), **2007**.
- [7] G. Brezesinski und H.-J. Mögel: *Grenzflächen und Kolloide, Physikalisch-chemische Grundlagen*, Spektrum - Akademischer Verlag, Heidelberg u. a. **1993** S. 76 - 81.
- [8] H.-D. Dörfler: *Grenzflächen und Kolloidchemie*, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim **1994**.
- [9] *Aktuelle Fachbeiträge* In: Partikelwelt Vol. 8 **2008**.
- [10] J. Plank, R. Schwerd, D. Vlad, A. Brandl und Chatziagorasto: *Kolloidchemische Aspekte zur Verflüssigung von Zementleimen mit Polycarboxylaten*, Tagung Bauchemie, Erlangen **2004** S. 59 - 69.
- [11] E. W. Nägele: *Dispersions-Baustoffe*, R. Müller Verlag, Köln **1989**.
- [12] D. Distler: *Wässrige Polymerdispersionen - Synthese, Eigenschaften, Anwendungen*, Wiley-VCH Verlag, Weinheim **1999**.
- [13] H.-D. Dörfler: *Grenzflächen und kolloid-disperse Systeme*, Springer Verlag, Berlin u. a. **2002**.
- [14] G. Lagaly, O. Schulz und R. Zimehl: *Dispersionen und Emulsionen: Eine Einführung in die Kolloidik feinverteilter Stoffe einschließlich der Tonminerale*, Dr. Dietrich Steinkop **1997**.
- [15] C. S. Chern: *Emulsion polymerization mechanisms and kinetics* In: Progress in Polymer Science Vol. 31 (5) **2006** S. 443 - 486.
- [16] R. J. Flatt und C. F. Ferraris: *Acoustophoretic characterization of cement suspensions* In: Materials and Structures Vol. 35 **2002** S. 541 - 549.
- [17] R. Hanselmann: *Copolymerisationsparameter*, **11.08.2014**.
- [18] S. Chatterji: *Colloid Electrochemistry of Saturated Cement Paste and Some Properties of Cement Based Materials* In: Advanced Cement Based Materials Vol. 7 **1998** S. 102 - 108.
- [19] W. P. Ettel: *Kunstharze und Kunststoffdispersionen für Mörtel und Betone - Struktur der Polymere, Planung, Bemessung, Prüfung*, Beton-Verlag GmbH, Düsseldorf **1998**.
- [20] A. Behler und A. Weber-Mußmann: *Emulgatoren*, Thieme RÖMPP Online, URL: <http://www.roempp.com> (Stand: 23. Mai 2013)

- [21] P. A. Stewarda, J. Hearn und M. C. Wilkinson: *An overview of polymer latex film formation and properties* In: Advances in Colloid and Interface Science Vol. 86 **2000** S. 195 - 267.
- [22] B. Ellgood: *Recent advances in vinylidene chloride copolymers for surface coatings* In: Journal of the Oil and Colour Chemists' Association Vol. 68 **1985** S. 164 - 169.
- [23] J. W. Vanderhoff, E. B. Bradford und W. K. Carrington: *Transport of water through latex films* In: Journal of Polymer Science: Polymer Symposia Vol. 41 **1973** S. 155 - 174.
- [24] N. D. Denkov, O. D. Velez, P. A. Kralczewsky, I. B. Ivanov, H. Yoshimura und K. Nagayama: *Mechanism of Formation of 2-Dimensional Crystals from Latex-Particles on Substrates* In: Langmuir Vol. 8 **1992** S. 3183 - 3190.
- [25] R. E. Dillon, L. A. Matheson und E. B. Bradford: *Sintering of Synthetic Latex Particles* In: Journal of Colloid Science Vol. 6 **1951** S. 108.
- [26] J. W. Vanderhoff, H. L. Tarkowski, M. C. Jenkins und E. B. Bradford: *Theoretical consideration of interfacial forces involved in the coalescence of latex particles* In: Journal of Macromolecular Science Vol. 1 **1966** S. 361 - 397.
- [27] D. P. Sheetz: *Formation of Films by Drying of Latex* In: Journal of applied Polymer Science Vol. 9 **1965** S. 3759 - 3773.
- [28] S. S. Voyutskii: *Concerning Mechanism Of Film Formation From High Polymer Dispersions* In: Journal of Polymer Science: Polymer Symposia Vol. 35 (125) **1958** S. 528 - 530.
- [29] A. Dimmig-Osburg, I. Pietsch und J. Pakusch: *Polymerzusätze und ihr Einfluss auf die Ausbildung der Zement-Mikrostruktur im frühen Stadium der Erhärtung. Polymer additives and their influence on the cement microstructure in the early stages of hardening* In: Zement Kalk Gips ZKG Vol. 59 (5) **2006** S. 72 - 83.
- [30] J. L. Keddie: *Film formation of latex* In: Materials Science and Engineering Vol. 21 **1997** S. 101 - 170.
- [31] R. Hanselmann: *Ethylen-Vinylacetat-Copolymere*, Thieme Römpf Online, URL: <http://www.roempp.com> (Stand: 18. Juni 2013)
- [32] H. Kittel: *Lehrbuch der Lacke und Beschichtungen - Produkte für das Bauwesen, Beschichtungen, Bauklebstoffe, Dichtstoffe*, 7. Auflage, S. Hirzel Verlag, Leipzig **2001**.
- [33] H.-J. Streitberger: *Vinylchlorid-Copolymere*, Thieme Römpf Online (Stand: 18. Juni 2013)
- [34] H. Kittel: *Lehrbuch der Lacke und Beschichtungen - Bindemittel für wasserverdünnbare Systeme*, 3. Auflage, S. Hirzel Verlag, Stuttgart **2005**.
- [35] Y. Zhang, X. Kong, S. Hou, Y. Liu und S. Han: *Study on the rheological properties of fresh cement asphalt paste* In: Construction and Building Materials Vol. 27 **2012** S. 534-544.
- [36] *Zement - Enzyklopädie der Chemie*, 24. Auflage **1983** S. 545.
- [37] M. Haist: *Zur Rheologie und den physikalischen Wechselwirkungen bei Zementsuspensionen*, Dissertation Fakultät für Bauingenieur-, Geo- und Umweltwissenschaften Universität Karlsruhe (TH), Karlsruhe **2009**.

- [38] A. S. Dukhin und P. J. Goetz: *Ultrasound for Characterizing Colloids - Particle Sizing, Zeta Potential, Rheology - Studies in interface science*, Elsevier, New York **2002** S. 153 - 176.
- [39] K. Thinius: *Hochpolymere*, Fachbuchverlag GmbH, Leipzig **1952**.
- [40] O. Brüggemann: *Polyvinylalkohole*, Thieme Römp Online (Stand: 18. Juni 2013)
- [41] D. a. S. Sclofani und L. Contrafatto: *Experimental behaviour of Polyvinyl-Alcohol Modified concrete*, 14. International Congress on Polymers in Concrete ICPIC, Shanghai **2013** S. 155 - 160.
- [42] A. a. P. Mansur, D. B. Santos und H. S. Mansur: *A microstructural approach to adherence mechanism of poly (vinyl alcohol) modified cement systems to ceramic tiles* In: Cement and Concrete Research Vol. 37 **2007** S. 270 - 282.
- [43] J. W. Bullard, H. M. Jennings, R. A. Livingston, A. Nonat, G. W. Scherer, J. S. Schweitzer, K. L. Scrivener und J. J. Thomas: *Mechanisms of cement hydration* In: Cement and Concrete Research Vol. 41 (12) **2011** S. 1208 - 1223.
- [44] C. Hesse: *Der Reaktionsverlauf der frühen Hydratation von Portlandzement in Relation zur Temperatur*, Dissertation Naturwissenschaftliche Fakultät Universität Erlangen-Nürnberg, Erlangen **2009**.
- [45] F. W. Locher: *Zement - Grundlagen der Herstellung und Verwendung*, Verlag Bau und Technik, Düsseldorf **2000**.
- [46] H. F. W. Taylor: *Cement Chemistry*, Thomas Telford Publishing, London **1997**.
- [47] C. Hesse, F. Goetz-Neunhoeffter und J. Neubauer: *A new approach in quantitative in-situ XRD of cement pastes: Correlation of heat flow curves with early hydration reactions* In: Cement and Concrete Research Vol. 41 (1) **2011** S. 123-128.
- [48] D. Jansen, F. Goetz-Neunhoeffter, B. Lothenbach und J. Neubauer: *The early hydration of Ordinary Portland Cement (OPC): An approach comparing measured heat flow with calculated heat flow from QXRD* In: Cement and Concrete Research Vol. 42 (1) **2012** S. 134-138.
- [49] J. Stark und B. Wicht: *Anorganische Bindemittel. Zement-Kalk-Spezielle Bindemittel* In: Schriften der Bauhaus-Universität Weimar **1998**.
- [50] H. F. W. Taylor: *Cement Chemistry*, Academic Press, London **1992**.
- [51] J. Stark und B. Wicht: *Zement und Kalk - Der Baustoff als Werkstoff*, Birkhäuser Verlag, Basel u. a. **2000**.
- [52] J. Stark, B. Möser und F. Bellmann: *Hydratation von Portlandzement - Lehrbrief des F. A. Finger-Institutes für Baustoffkunde*, Bauhaus-Universität Weimar **2004**.
- [53] F. W. Locher: *Zement: Grundlagen der Herstellung und Verwendung*, Verlag Bau + Technik, Düsseldorf **2000** S. 30 - 50.
- [54] D. Rothstein, J. Thomas, B. Christensen und H. Jennings: *Solubility behavior of Ca-, S-, Al- and Si-bearing solid phases in Portland cement pore solutions as a function of hydration time* In: Cement and Concrete Research Vol. 32 **2002** S. 1663 - 1671.
- [55] E. Schäfer: *Einfluss der Reaktionen verschiedener Zementhauptbestandteile auf den Alkalihaushalt der Porenlösung des Zementsteins*, Dissertation Technischer Universität, Clausthal **2004**.
- [56] J. Rickert: *Zum Einfluss von Langzeitverzögerern auf der Basis von Phosphonsäure auf die Hydratation einzelner Klinkerphasen, Portlandzementklinker und Portlandzemente*, Dissertation Fakultät

- Bauingenieurwesen, F. A. Finger-Institut für Baustoffkunde Bauhaus-Universität Weimar, Weimar **2004**.
- [57] Y. Ohama: *Polymer-based Admixtures* In: Cement and Concrete Composites Vol. 20 **1998** S. 189 - 212.
- [58] Y. Ohama: *Principle of latex modification and some typical properties of latex-modified mortars and concretes* In: American Concrete Institute ACI Materials Journal Vol. 84 (6) **1987** S. 511 - 518.
- [59] A. Dimmig: *Einflüsse von Polymeren auf die Mikrostruktur und die Dauerhaftigkeit kunststoffmodifizierter Mörtel (PCC)*, Dissertation Fakultät Bauingenieurwesen, F. A. Finger-Institut für Baustoffkunde Bauhaus-Universität, Weimar **2002**.
- [60] A. Dimmig-Osburg: *Neues Modell der Ausbildung der Mikrostruktur kunststoffmodifizierter Mörtel* In: Betonwerk + Fertigteil-Technik BFT International Vol. 10 (71) **2005** S. 26 - 36.
- [61] A. Dimmig-Osburg: *Aspekte der Ausbildung der Mikrostruktur im frühen Stadium der Erhärtung von PCC*, 16. Internationale Baustofftagung - ibausil, Weimar **2006**
- [62] R. Wang, X.-G. Li und P.-M. Wang: *Influence of polymer on cement hydration in SBR-modified cement pastes* In: Cement and Concrete Research Vol. 36 **2006** S. 1744 - 1751.
- [63] D. Jansen, F. Götz-Neunhoefer, J. Neubauer und W.-D. Hergeth: *XRD in-situ Untersuchungen zum Einfluss von Polymeren auf die Ettringit-Bildung in zementären Systemen*, Voneinander lernen - Innovationen in Bauchemie und Lackchemie **2008** S. 353 - 361.
- [64] S. Chandra: *Interaction Of Polymer With Tricalcium Aluminate And Ciment Fondu*, 9. International Congress on Polymers in Concrete ICPIC, Bologna **1998** S. 245 - 254.
- [65] X. Kong, J. Pakusch, D. Jansen, S. Emmerling, J. Neubauer und F. Goetz-Neuhoeffer: *Effect of polymer latexes with cleaned serum on the phase development of hydrating cement pastes* In: Cement and Concrete Research Vol. 84 **2016** S. 30-40.
- [66] X. Kong, S. Emmerling, J. Pakusch, M. Rueckel und J. Nieberle: *Retardation effect of styrene-acrylate copolymer latexes on cement hydration* In: Cement and Concrete Research Vol. 75 **2015** S. 23-41.
- [67] D. Jansen, F. Götz-Neunhoeffer, J. Neubauer und W. Hergeth: *Influence of polyvinyl alcohol on phase development during the hydration of Portland cement* In: ZKG International **2010**.
- [68] Y. Jin: *Interaction between Vinyl Acetate-Ethylene Latex stabilized with Polyvinyl Alcohol and Portland Cement*, Dissertation Fakultät VI – Planen Bauen Umwelt der Technischen Universität Berlin Technische Universität Berlin, Berlin **2016**.
- [69] K. Holmberg, B. Jönsson, B. Kronberg und B. Lindman: *Surfactants and Polymers in aqueous Solution*, John Wiley & Sons Ltd. **2002**.
- [70] C. Oetzel: *Untersuchungen der Wirkungsweise von Zementfließmitteln mittels akustischer Spektrometrie und Elektroakustik*. In: Aufsatz der Quantachrome GmbH & Co.KG **2010**.
- [71] Z. Su, K. Sujata, J. M. Bijen, H. M. Jennings und A. L. A. Fraaij: *The evolution of the microstructure in styrene acrylate polymer-modified cement pastes at the early stage of cement hydration* In: Advanced Cement Based Materials Vol. 3 **1996** S. 87 - 93.

- [72] A. Bourlon und H. Van Damme: *Influence of adsorption on the mechanical properties of fresh and hardened latex / cement pastes* In: CEReM Journal Vol. 6 **2008** S. 31/68 - 45/68.
- [73] C. Schröfl, M. Gruber und J. Plank: *Einfluss der pH-Wertes der Zementleimporenlösung auf die Wirkung von Polycarboxylat-Fließmitteln in Gegenwart von Mikrosilika*, Tagung Bauchemie, Freiberg **2009** S. 177 - 180.
- [74] E. Nägele: *The Zeta-Potential of Cement Part III: The Non-Equilibrium Double Layer on Cement* In: Cement and Concrete Research Vol. 17 **1987** S. 573 - 580.
- [75] Z. Su: *Microstructure and properties of styrene acrylate polymer cement concrete* In: Heron Vol. 40 (4) **1995** S. 263 - 284.
- [76] F. Dugonjić-Bilić, N. Recalde Lummer und J. Plank: *Synthetische Wasserretentionsmittel – Chemie, Eigenschaften und Wirkmechanismus in Tiefbohrzement*, Tagung Bauchemie, Siegen **2009** S. 43 - 50.
- [77] R. Zurbriggen, M. Herwegh, A. Jenni, A. De Gasparo, L. Holzer und T. Aberle: *The influence of organic additives on the microstructural development and properties of mortars* In: Zement Kalk Gips ZKG International Vol. 60 (2) **2007** S. 62 - 73.
- [78] A. Jenni, M. Herwegh, R. Zurbriggen, T. Aberle und L. Holzer: *Quantitative microstructure analysis of polymer-modified mortars* In: Journal of Microscopy Vol. 211 **2003**.
- [79] E. Nägele: *The Zeta-Potential of Cement* In: Cement and Concrete Research Vol. 15 **1985** S. 453 - 462.
- [80] E. Nägele: *The Zeta-Potential of Cement Part II: Effect of pH-Value* In: Cement and Concrete Research Vol. 16 **1986** S. 853 - 863.
- [81] R. Holze: *Zeta-Potential*, Thieme RÖMPP Online (Stand: 20. Juni 2013)
- [82] C. M. Hirsch: *Untersuchungen zur Wechselwirkung zwischen polymeren Fließmitteln und Zementen bzw. Mineralphasen der frühen Zementhydratation*, Dissertation Technische Universität München, München **2005**.
- [83] H.-W. Krauss: *Zur Auswirkung hochfeiner inerter Zusatzstoffe auf die Hydratationskinetik und die Mikrostruktur von Zementstein*, Dissertation Technische Universität Braunschweig, Braunschweig **2013**.
- [84] R. J. Flatt: *Dispersion forces in cement suspensions* In: Cement and Concrete Research **2003**.
- [85] O. J. Mazanec: *Charakterisierung der Mischzeit und des rheologischen Verhaltens ultrahochfester Betone unter Einbeziehung interpartikulärer Wechselwirkungen*, Dissertation Bauingenieur- und Vermessungswesen Technische Universität München, München **2013**.
- [86] Chatterji: *Colloid Electrochemistry of saturated cement paste and some properties of cement based materials* In: Advance Cement Based Materials Vol. 7 **1998** S. 102 - 108.
- [87] M. Gretz und J. Plank: *Kolloidchemische Untersuchungen zur Wechselwirkung zwischen anionischen und kationischen Latexpartikeln und Portlandzement, Voneinander lernen - Innovationen in Bauchemie und Lackchemie* **2008** S. 273 - 283.
- [88] M. U. K. Afridi, Y. Ohama, K. Demura und M. Z. Iqbau: *Development of polymer films by the coalescence of polymer particles in powdered and aqueous polymer-modified mortars* In: Cement and Concrete Research Vol. 33 **2003** S. 1715 - 1721.

- [89] S. Chandra und P. Flodin: *Interactions Of Polymers And Organic Admixtures On Portland Cement Hydration* In: Cement and Concrete Research Vol. 17 **1987** S. 875 - 890.
- [90] M. Gretz und J. Plank: *Untersuchungen zum Einfluss der Zementporenlösung auf das Verfilmungsverhalten von Latexpartikeln*, 17. Internationale Baustofftagung - ibausil, Weimar **2009** S. 2-0165 - 2-0170.
- [91] T. Pavlitschek, M. Gretz und J. Plank: *Effect of Ca²⁺ Ions on the Film Formation of an Anionic Styrene/n-Butylacrylate Latexpolymer in Cement Pore Solution*, ICPIIC, Shanghai **2013**.
- [92] T. Pavlitschek, Y. Jin und J. Plank: *Film Formation of a Non-ionic Ethylene-Vinyl Acetate Latex Dispersion in Cement Pore Solution*, ICPIIC, Shanghai **2013**.
- [93] C. Geffroy, A. Foissy, J. Persello und B. Cabane: *Surface Complexation of Calcite by Carboxylates in Water* In: Journal of Colloid and Interface Science Vol. 211 **1999** S. 45 - 53.
- [94] S. Iida: *Interaction of calcium ion and maleic acid copolymer* In: Biophysical Chemistry Vol. 53 (3) **1995** S. 219 - 225.
- [95] S. Iida: *Interaction of calcium ions and polyelectrolytes* In: Biophysical Chemistry Vol. 57 (2 - 3) **1996** S. 133 - 142.
- [96] C. Bretti, F. Crea, C. Rey-Castro und S. Sammartano: *Interaction of acrylic-maleic copolymers with H⁺, Na⁺, Mg²⁺ and Ca²⁺: Thermodynamic parameters and their dependence on medium* In: Reactive and Functional Polymers Vol. 65 (3) **2005** S. 329 - 342.
- [97] S. Baueregger, M. Perello und J. Plank: *Role of PVOH and kaolin on colloidal stability of liquid and powder EVA and SB latexes in cement pore solution* In: Colloids and Surfaces A Physicochemical and Engineering Aspects Vol. 434 **2013** S. 145–153.
- [98] I. Brehm: *IR-Spektroskopie*, Thieme Römpf Online, URL: <http://www.roempp.com> (Stand: 20.08.2014)
- [99] D. Stephan: *Chrom, Nickel und Zink in Klinker und Zement - Einbau, Eigenschaftsänderung und Auslaugung* -, Dissertation Fachbereich 8 Universität-Gesamthochschule Siegen, Siegen **1999**.
- [100] H. Von Daake und D. Stephan: *Setting of cement with controlled superplasticizer addition monitored by ultrasonic measurements and calorimetry* In: Cement and Concrete Composites Vol. 66 **2016** S. 24 - 37.
- [101] D. Jansen, F. Götz-Neuhoeffer, J. Neubauer, W.-D. Hergeth und J. Schulze: *Einfluss von Polyvinylalkohol (PVA) auf die Hydratation eines handelsüblichen Portlandzementes*, Tagung Bauchemie **2007** S. 221 - 226.
- [102] A. S. Dukhin und P. J. Goetz: *Acoustic and electroacoustic spectroscopy for characterizing concentrated dispersions and emulsions* In: Advances in Colloid and Interface Science Vol. 92 **2001** S. 73 - 132.
- [103] A. Dimmig-Osburg: *Mikrostruktur von PCC - Einflüsse von Polymerkomponenten und Additiven*, 6. Internationales Kolloquium Industrieböden, Esslingen **2007** S. 655 - 666.
- [104] T. S. Berlin und A. V. Khabakov: *Differences in the electrokinetic potentials of carbonate sedimentary rocks of different origin and composition* In: Geochemistry Vol. 3 **1961** S. 217-230.

- [105] M. Wiśniewska: *The temperature effect on electrokinetic properties of the silica–polyvinyl alcohol (PVA) system* In: Colloid and Polymer Science Vol. 289 (3) **2011** S. 341 - 344.
- [106] J. Plank und B. Sachsenhauser: *Experimental determination of the effective anionic charge density of polycarboxylate superplasticizers in cement pore solution* In: Cement and Concrete Research Vol. 39 **2009** S. 1 - 5.
- [107] T. Sowoidnich: *A study of retarding effects on cement and tricalcium silicate hydration induced by superplasticizers*, Dissertation Fakultät Bauingenieurwesen Bauhaus-Universität Weimar, Weimar **2015**.
- [108] L. Göbel: *Komplexierung von Calcium-Ionen der Zementporenlösung durch Polyvinylalkohol - Thermodynamische Betrachtungen und methodisches Vorgehen zur Erfassung dieses Vorganges*, Masterthesis Bauingenieurwesen Bauhaus-Universität Weimar, Weimar **2014**.
- [109] P. G. Daniele, C. De Stefano, M. Ginepro und S. Sammartano: *Salt effects on the protonation of polymethacrylate and Na⁺, K⁺, Ca²⁺ complex formation* In: Fluid Phase Equilibria Vol. 163 **1999** S. 127 - 137.
- [110] S. Pourchet, S. Liautaud, D. Rhinaldi und I. Porchard: *Effect of the repartition of the PEG side chains on the adsorption and dispersion behaviors of PCP in presence of sulfate* In: Cement and Concrete Research Vol. 42 **2012**.
- [111] J. Plank und M. Gretz: *An ESEM investigation of latex film formation in cement pore solution* In: Cement and Concrete Research Vol. 41 **2011** S. 184 - 190.
- [112] K. A. Bode: *Aspekte der kohäsiven und adhäsiven Eigenschaften von PCC*, Dissertation Fakultät Bauingenieurwesen, F. A. Finger-Institut für Baustoffkunde Bauhaus-Universität Weimar, Weimar **2008**.

ANHANG

A1 – Einwaagen der Suspensionen - Nullprobe und modifizierte Proben, die entweder Polymerdispersionen oder Polyvinylalkohole enthalten

Proben mit Polymerdispersionen

Wasser/Feststoff = 0,6 Polymer/Feststoff = 0,15

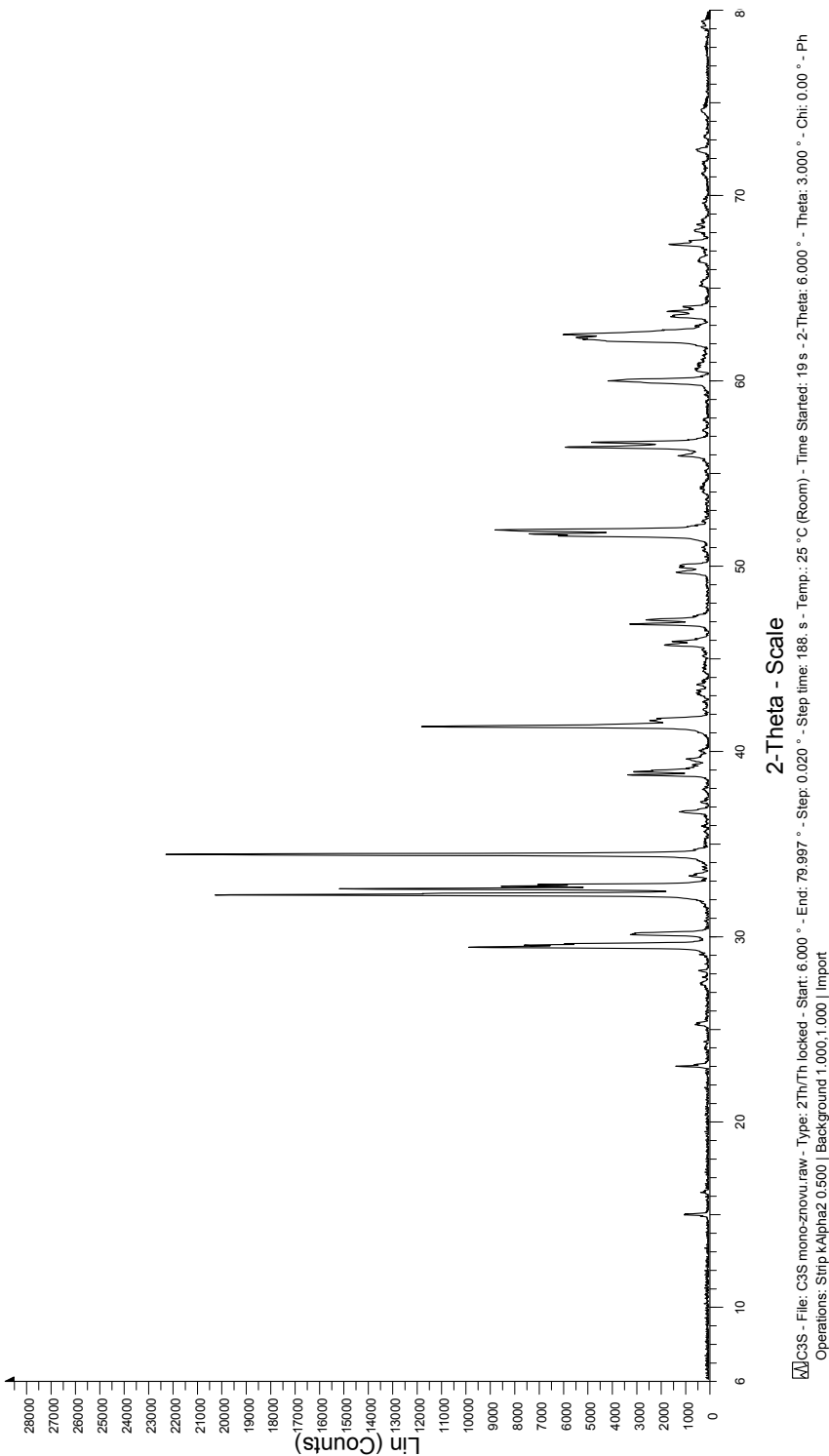
Probe	Einwaage Feststoff [g]	Wasser [g]	Polymer [g]	FG [%]	Einwaage Dispersion [g]	Einwaage Wasser [g]
0-Probe	100	60	-	-	-	-
A-Modifikation	100	60	15	58,5	25,64	49,36
B-Modifikation	100	60	15	53,1	28,25	46,75
C-Modifikation	100	60	15	49,5	30,30	44,70
D-Modifikation	100	60	15	48	31,25	43,75

Proben mit Polyvinylalkohol

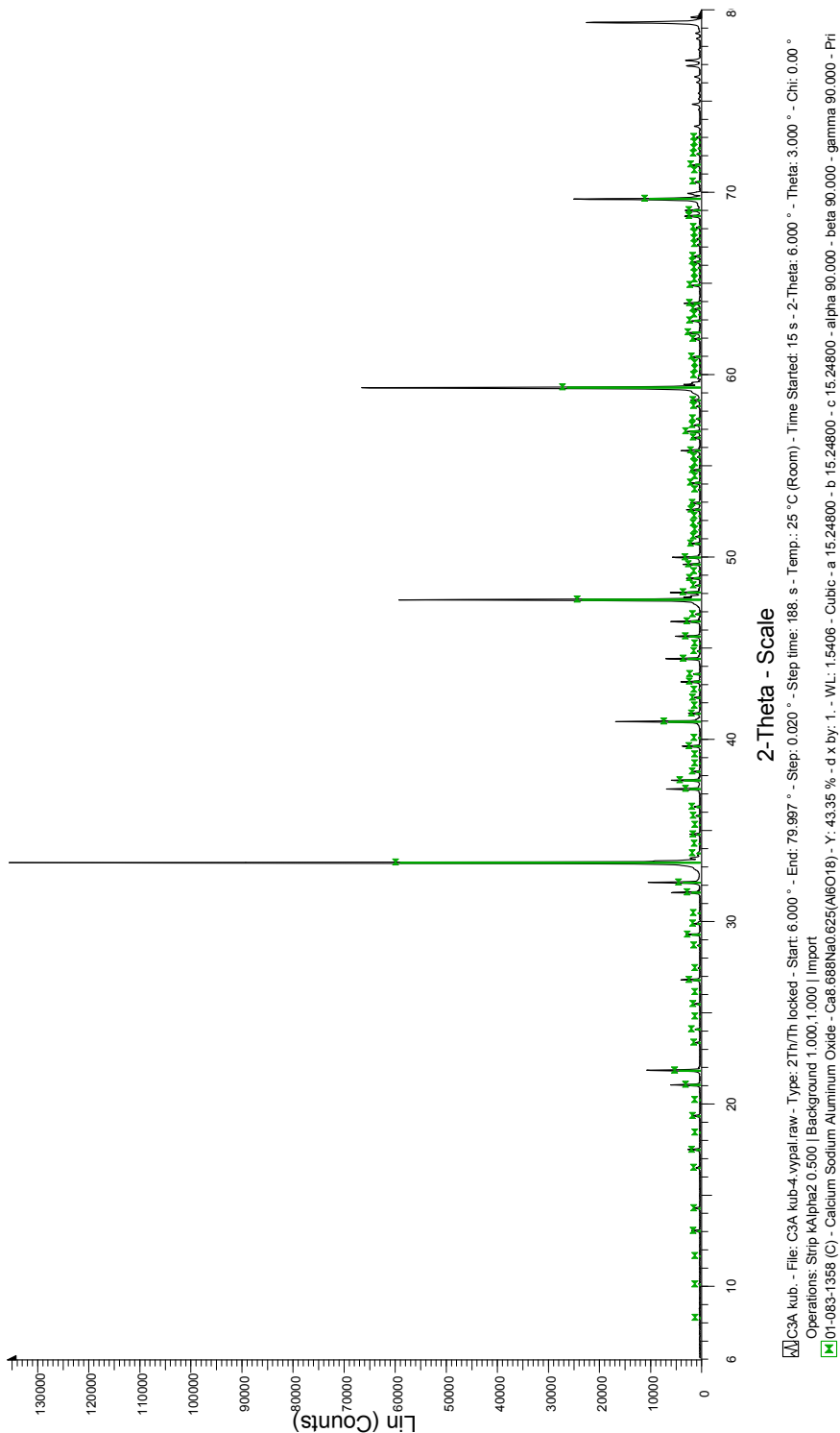
Wasser/Feststoff = 0,6 PVOH/Feststoff = 0,015

Probe	Einwaage Feststoff [g]	Wasser [g]	Polymer [g]	FG _{PVOH-Lösung} [%]	WG _{PVOH-Lösung} [%]	Einwaage PVOH-Lösung [g]	Einwaage Wasser [g]
1-Modifikation	100	60	1,5	20,0	80,0	7,50	54,00
2-Modifikation	100	60	1,5	20,0	80,0	7,52	53,98
3-Modifikation	100	60	1,5	10,3	89,7	14,52	46,98

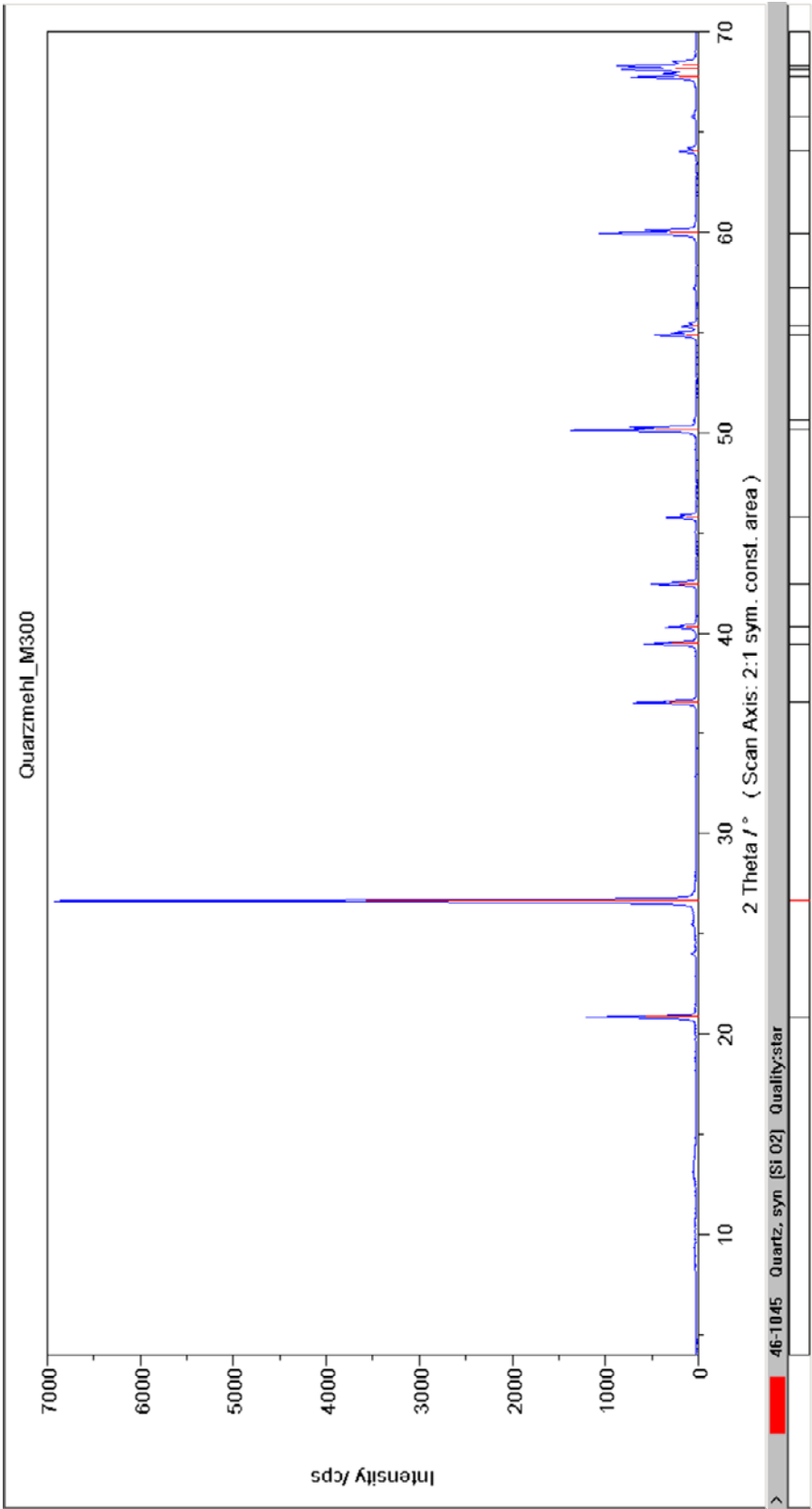
A2 – Diffraktogramm C₃S



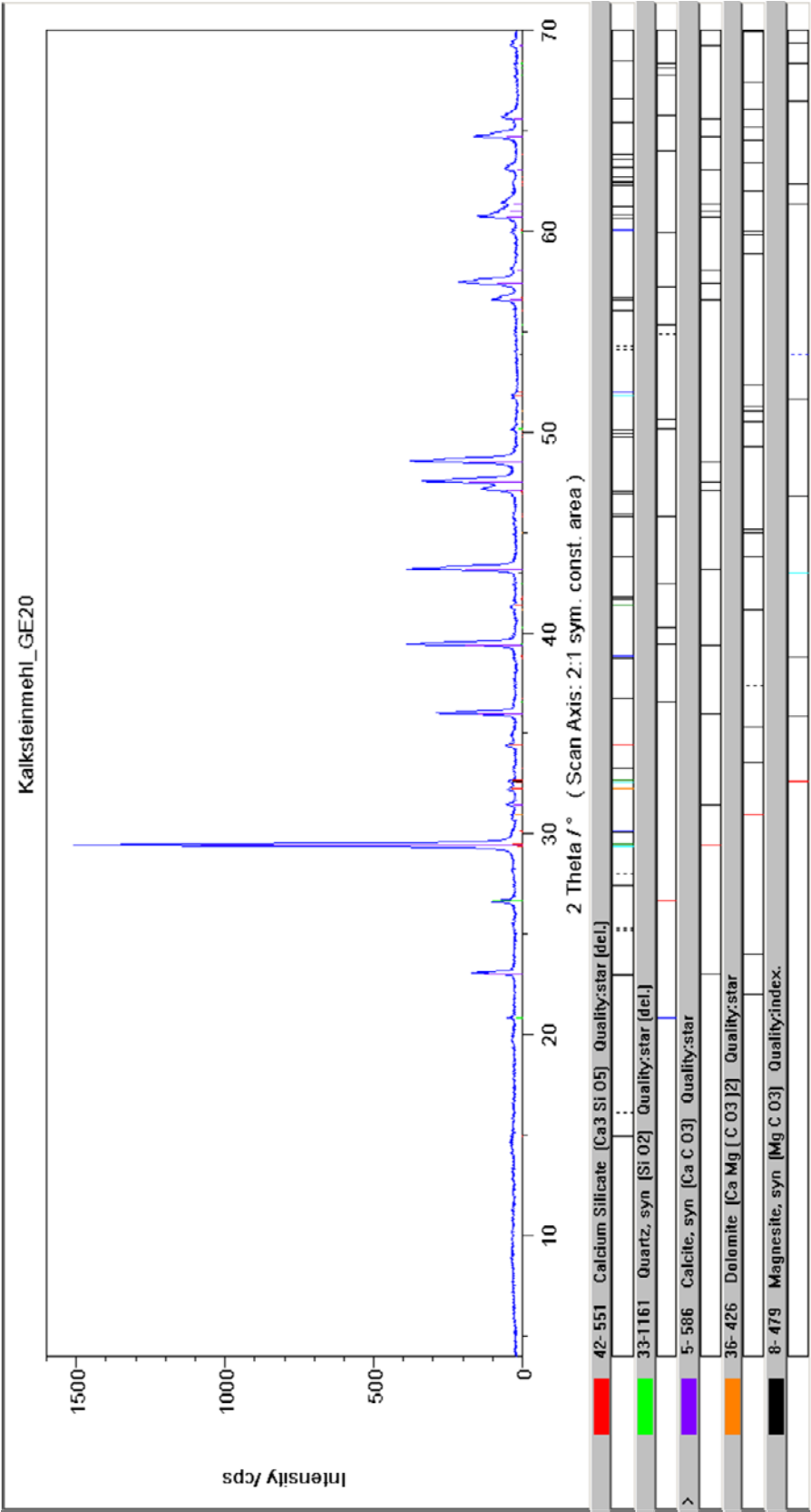
A3 – Diffraktogramm C₃A



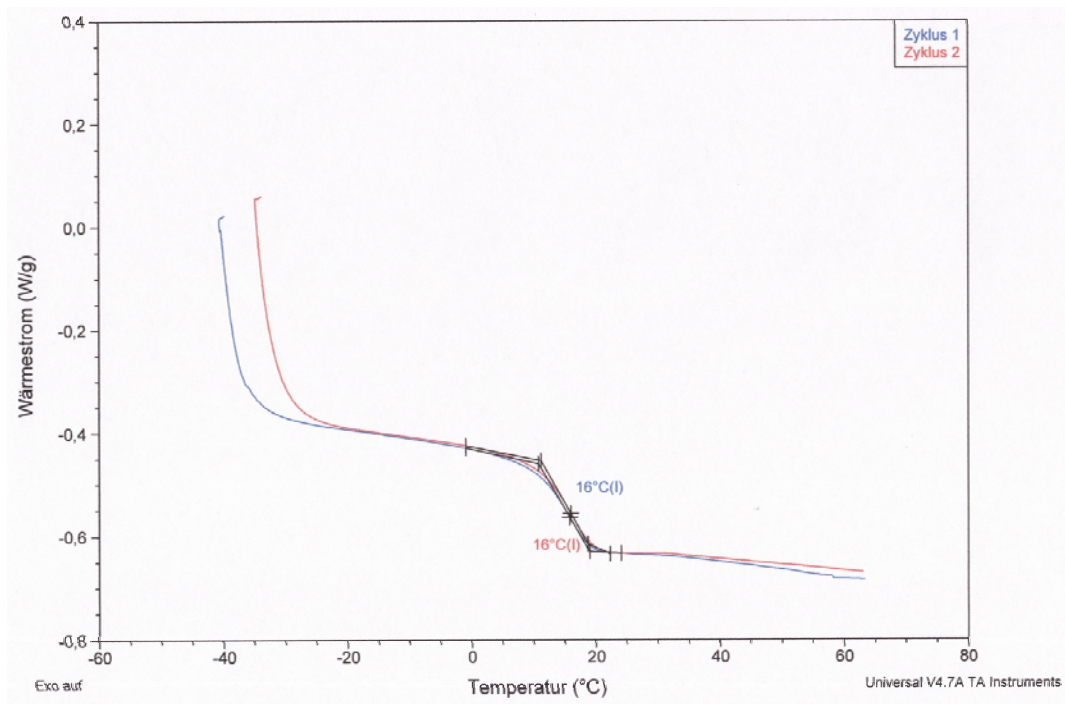
A4 – Diffraktogramm Quarzmehl



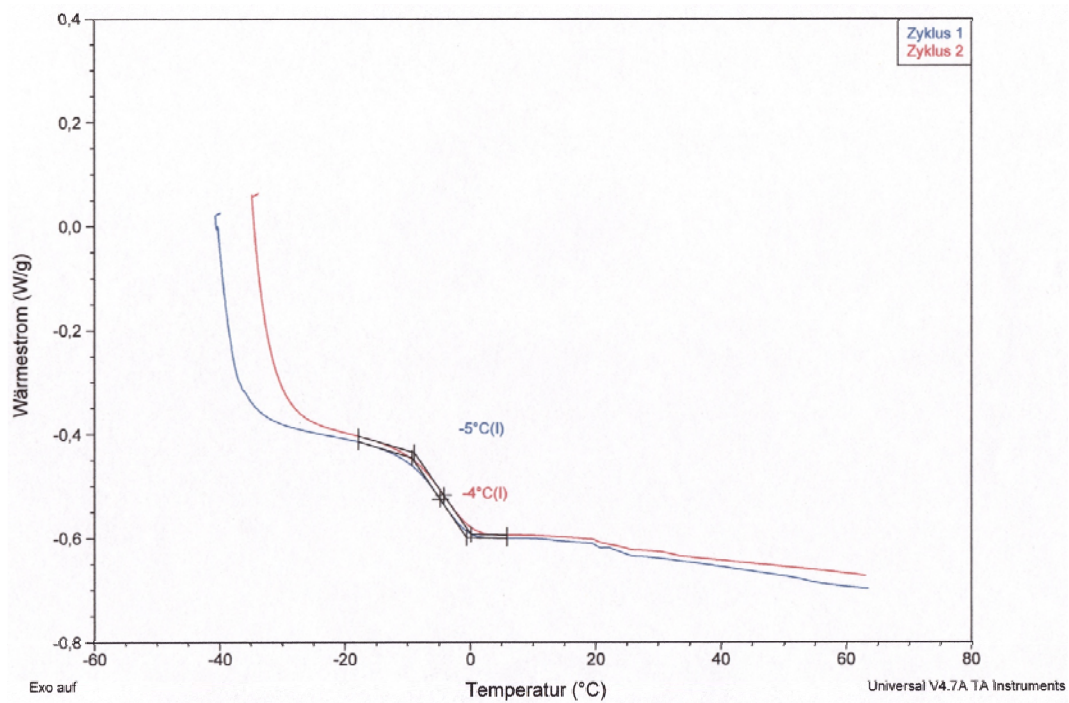
A5 – Diffraktogramm Kalksteinmehl



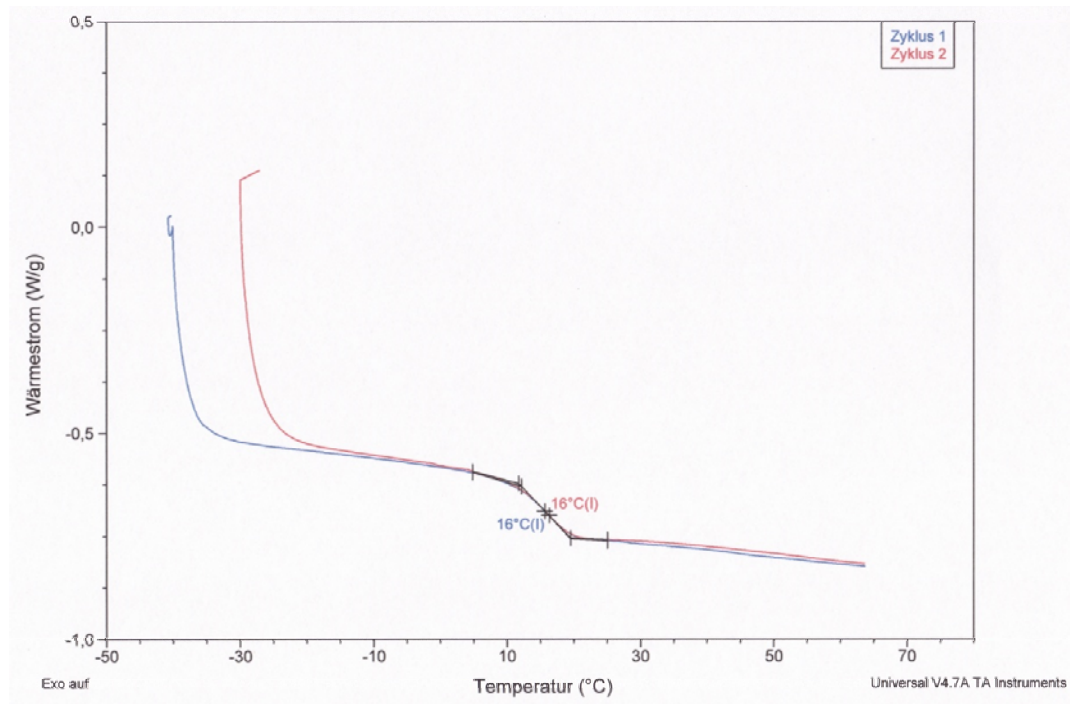
A6 – Glasübergangstemperatur der Polymerdispersion A



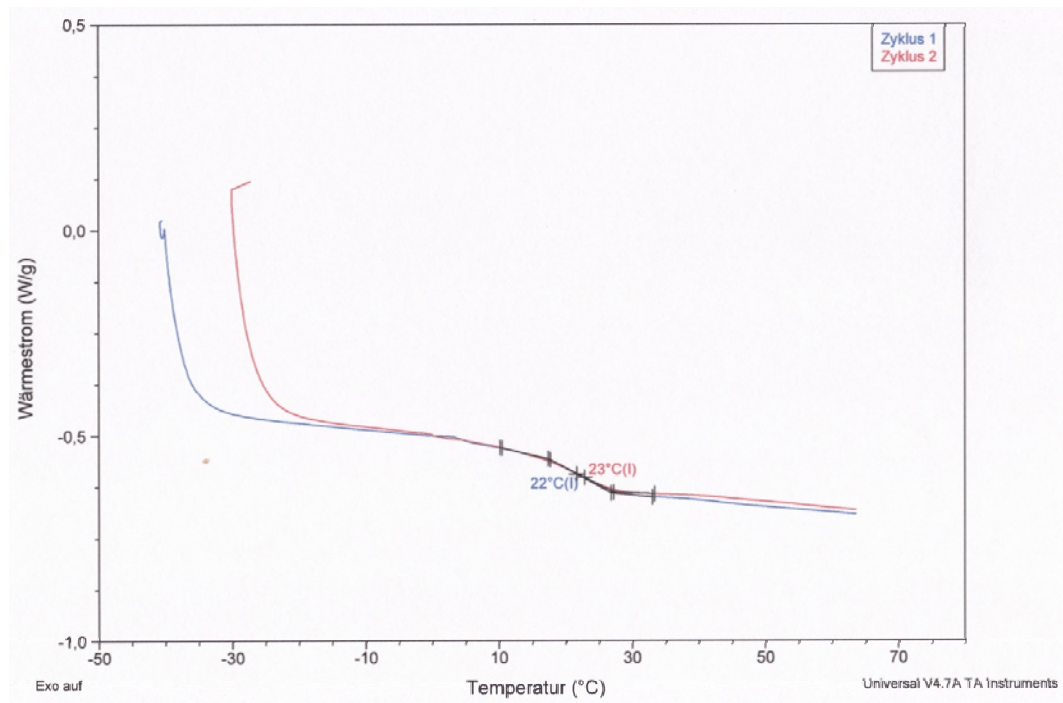
A7 – Glasübergangstemperatur der Polymerdispersion B

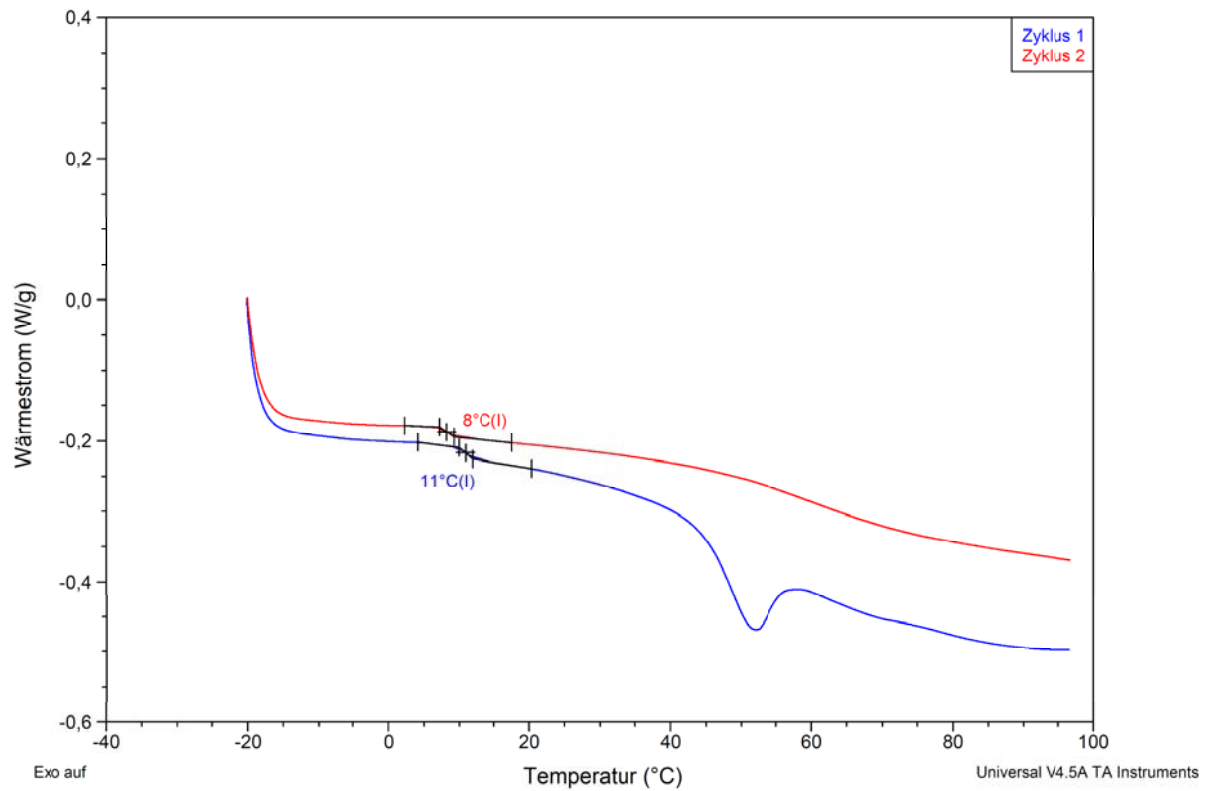
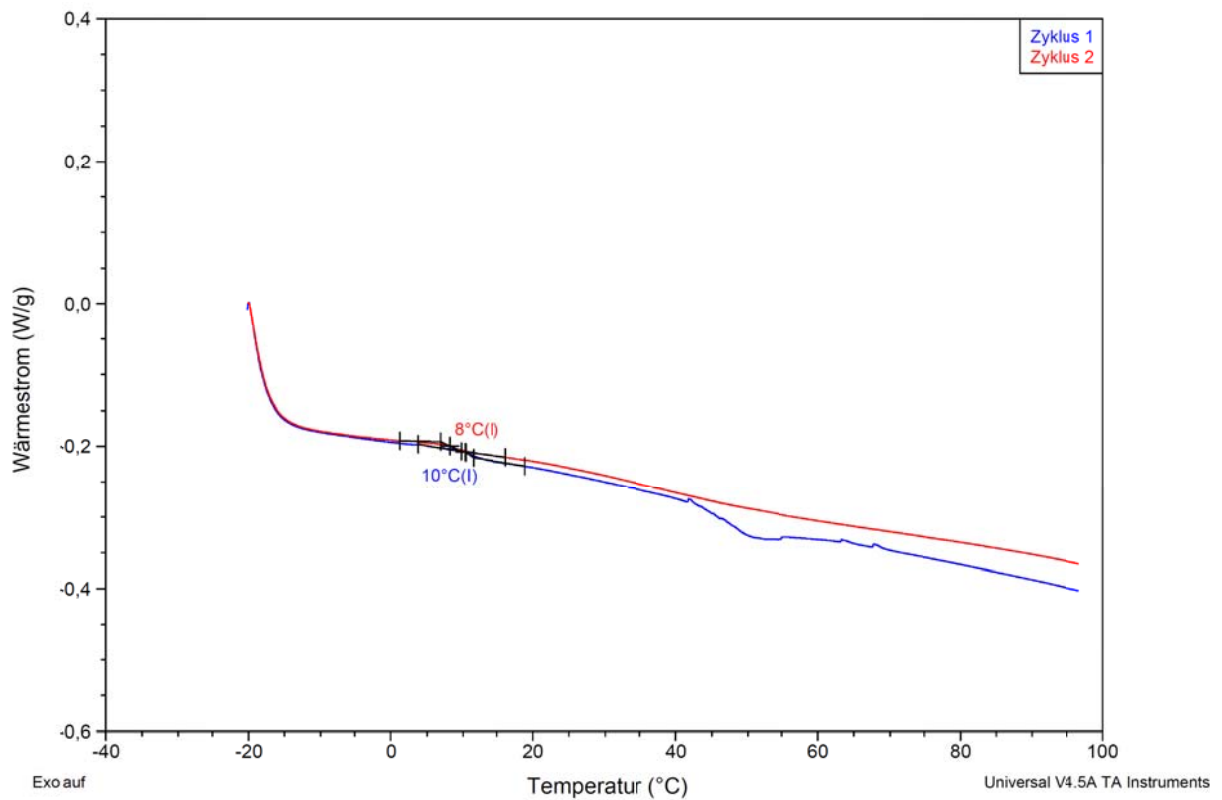


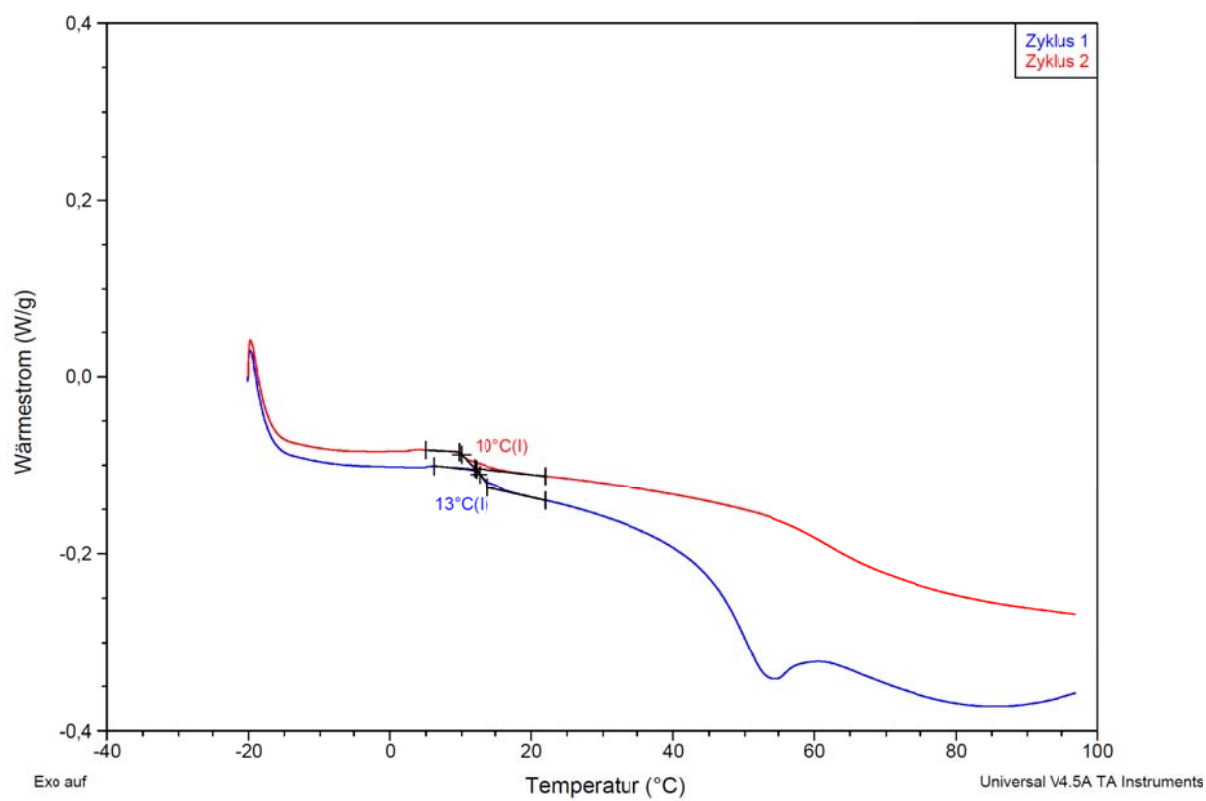
A8 – Glasübergangstemperatur der Polymerdispersion C



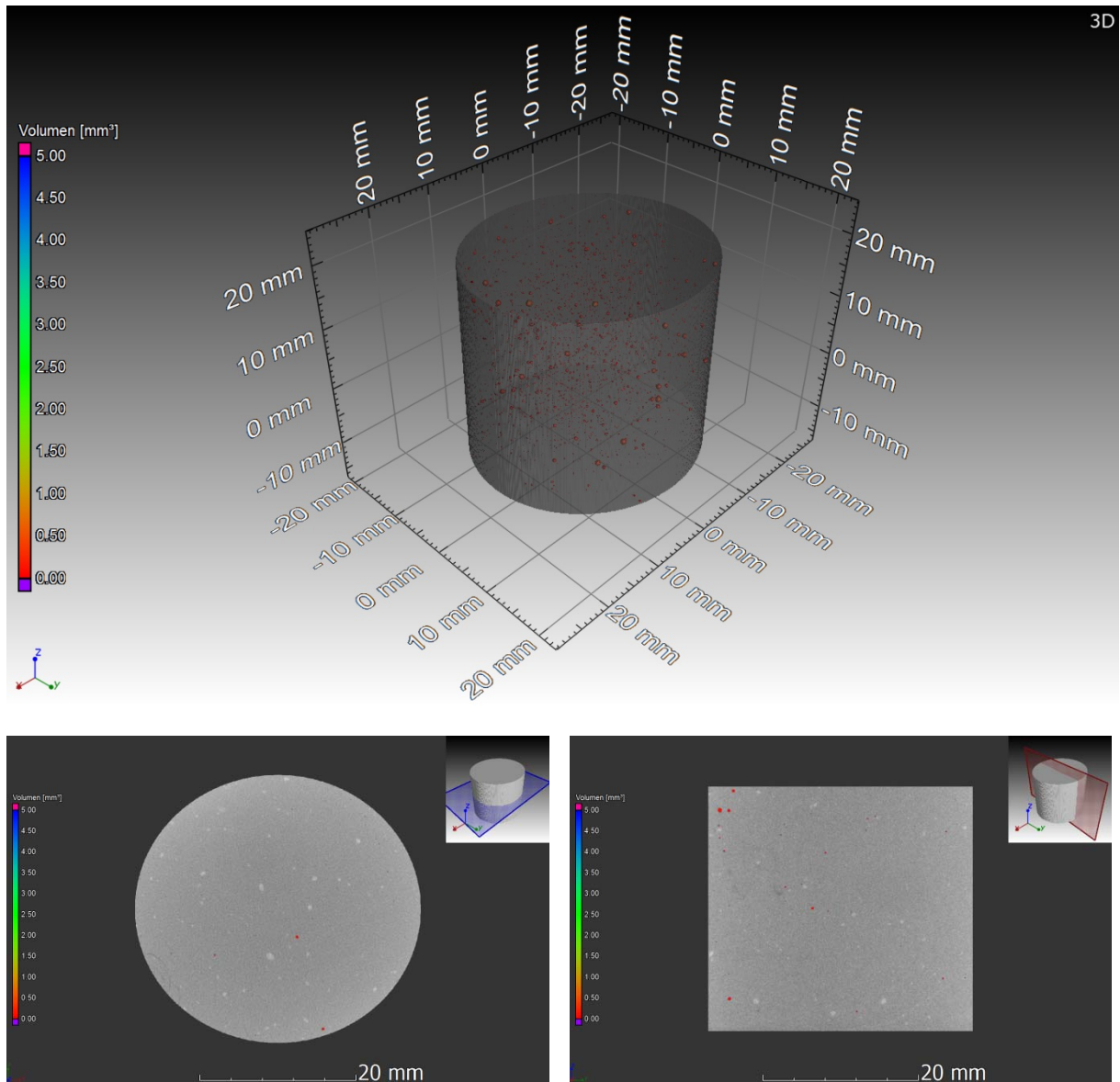
A9 – Glasübergangstemperatur der Polymerdispersion D



A10 – Glasübergangstemperatur des PVOH 1 - Granulat**A11 – Glasübergangstemperatur des PVOH 2 - Granulat****A12 – Glasübergangstemperatur des PVOH 3 - Granulat**

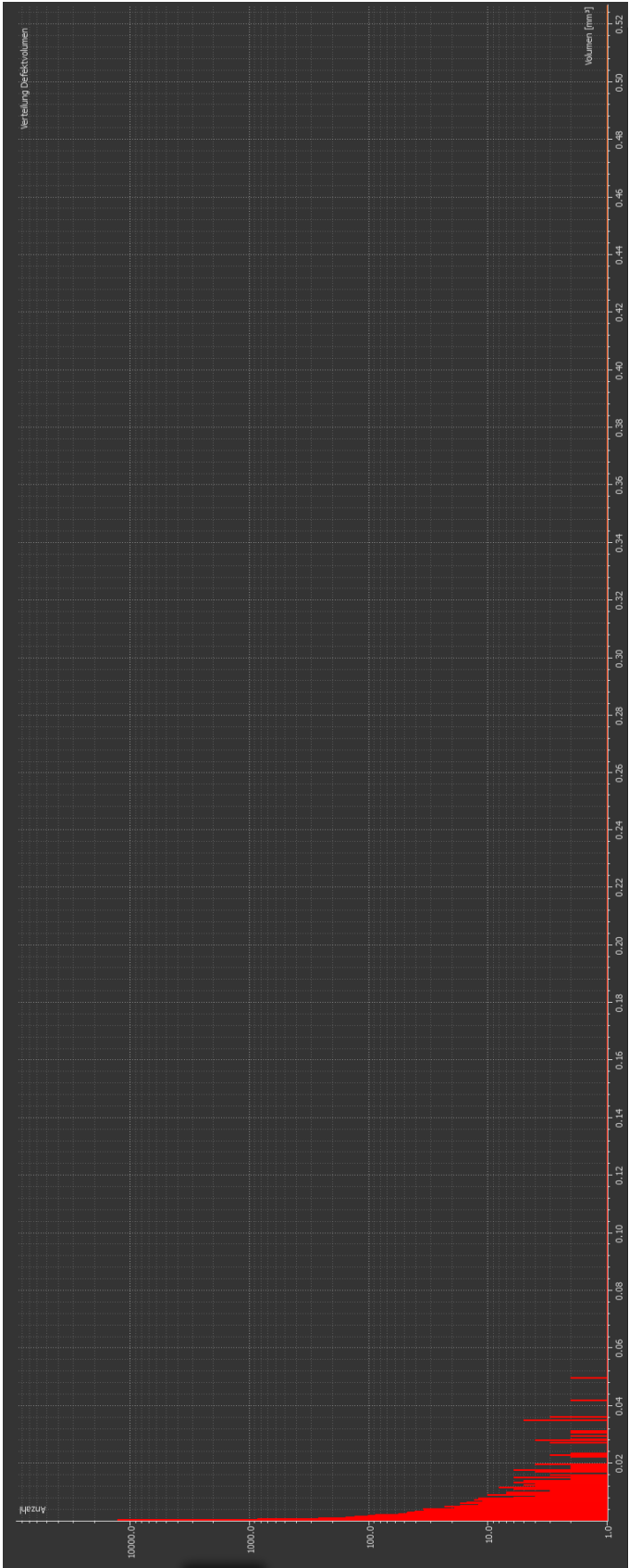


A13 – Computertomographie – Defektanalysen der Referenzprobe 0-Mi

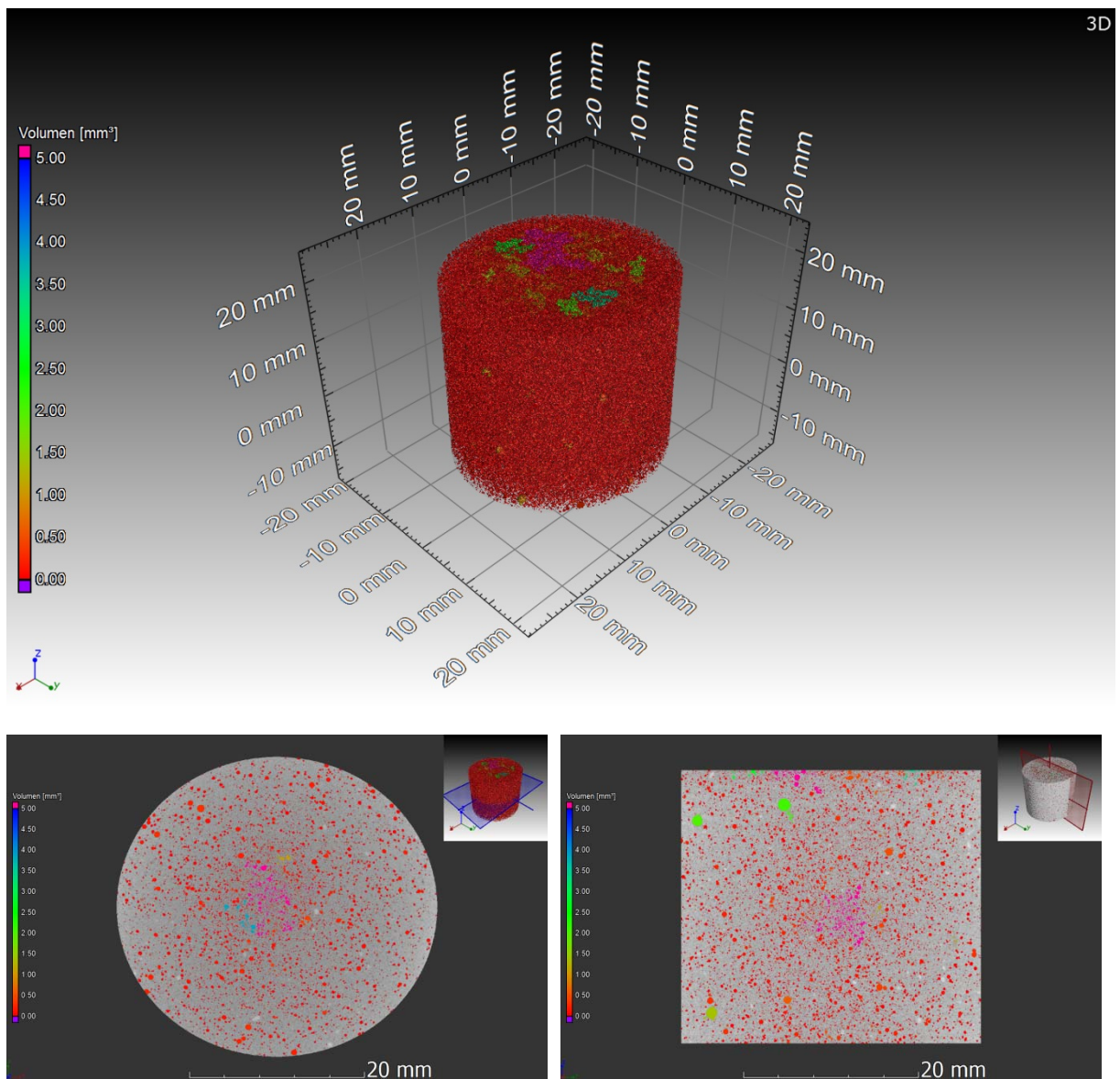


Referenz 0-Mi in der 3D-Ansicht (oben) und im Schnitt (links: x-y-Ebene, rechts: y-z-Ebene) - rekonstruiert mit einer Auflösung von 0,0384615 mm

A14 – Computertomographie – Häufigkeitsverteilung der Poren der Referenzprobe 0-Mi

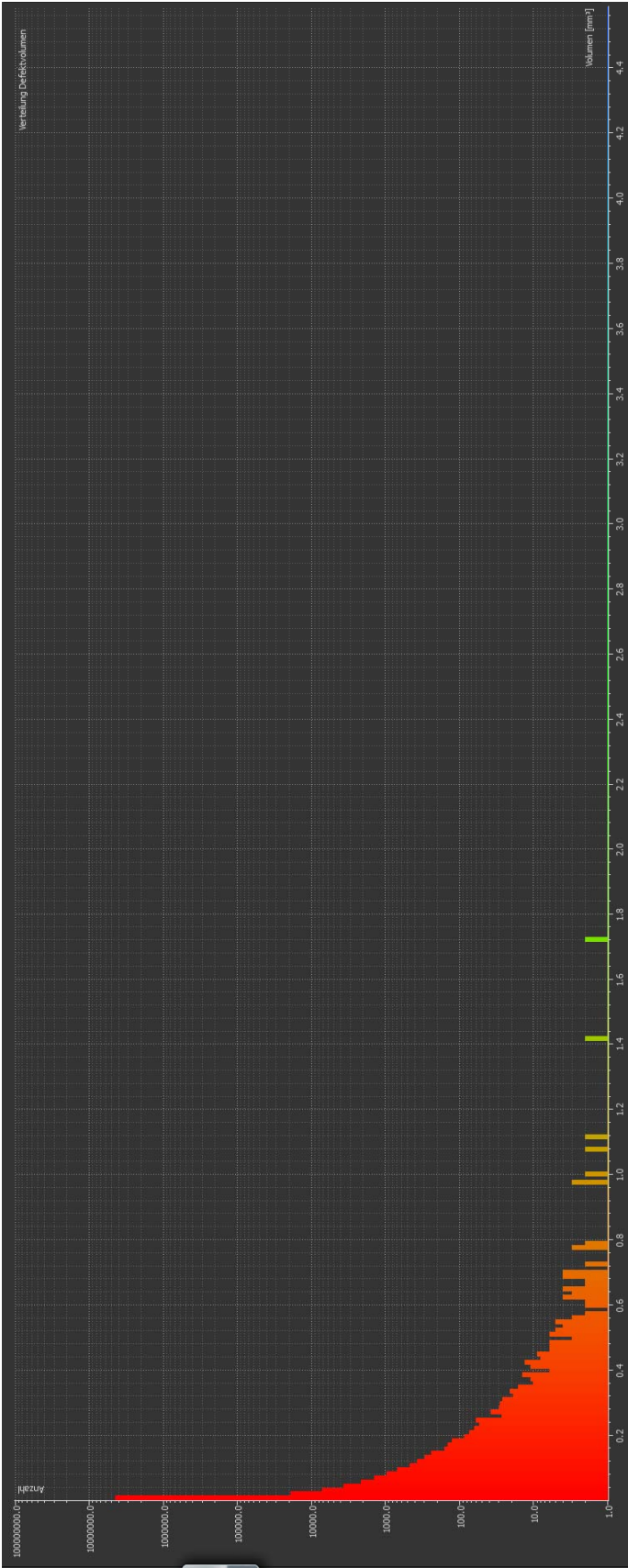


A15 – Computertomographie – Defektanalysen der Probe A-Mi

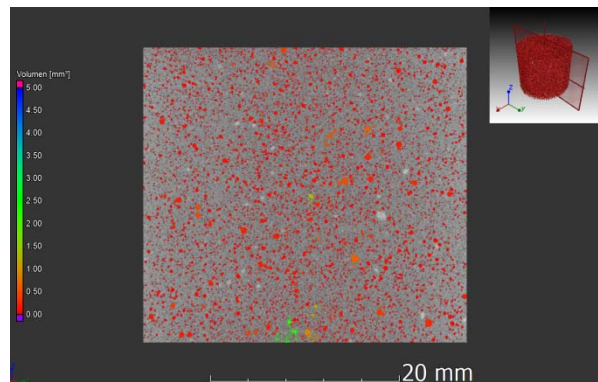
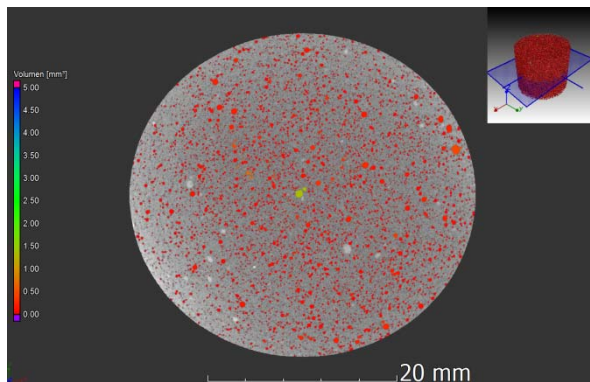
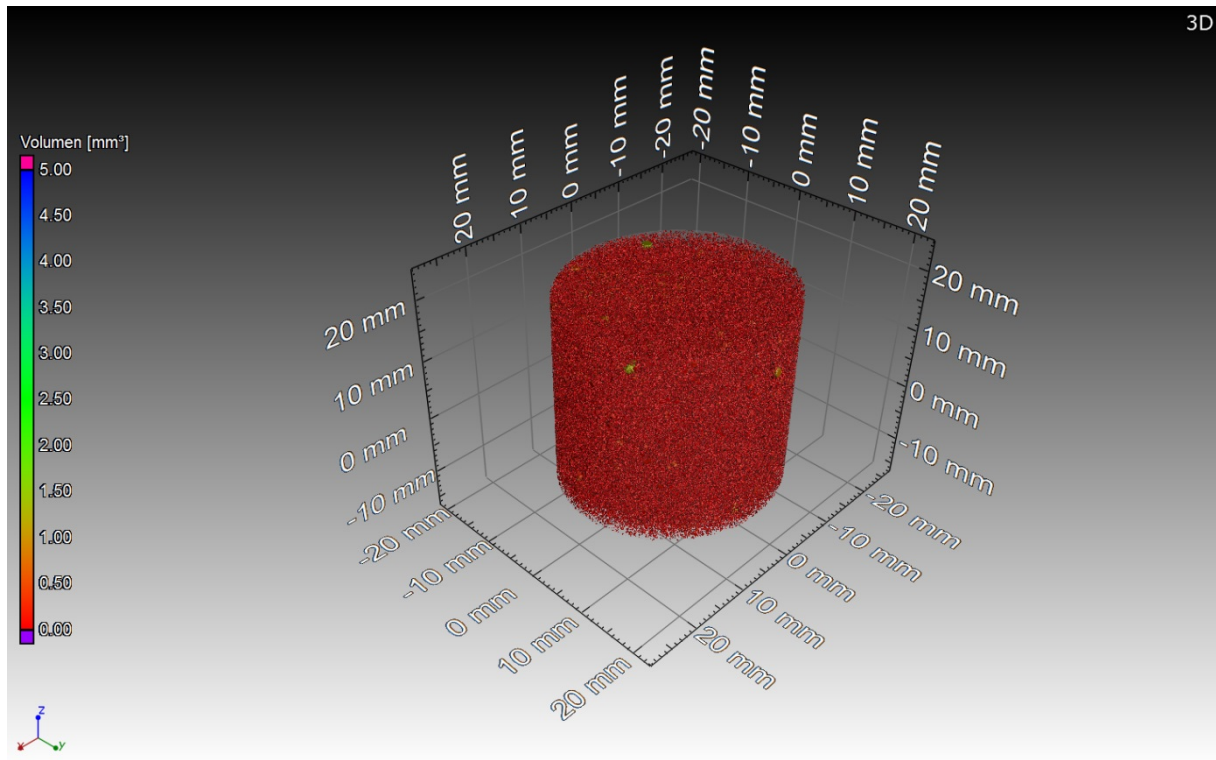


Probe A-Mi in der 3D-Ansicht (oben) und im Schnitt (links: x-y-Ebene, rechts: y-z-Ebene) - rekonstruiert mit einer Auflösung von 0,0342017 mm

A16 – Computertomographie – Häufigkeitsverteilung der Poren der Probe A-Mi

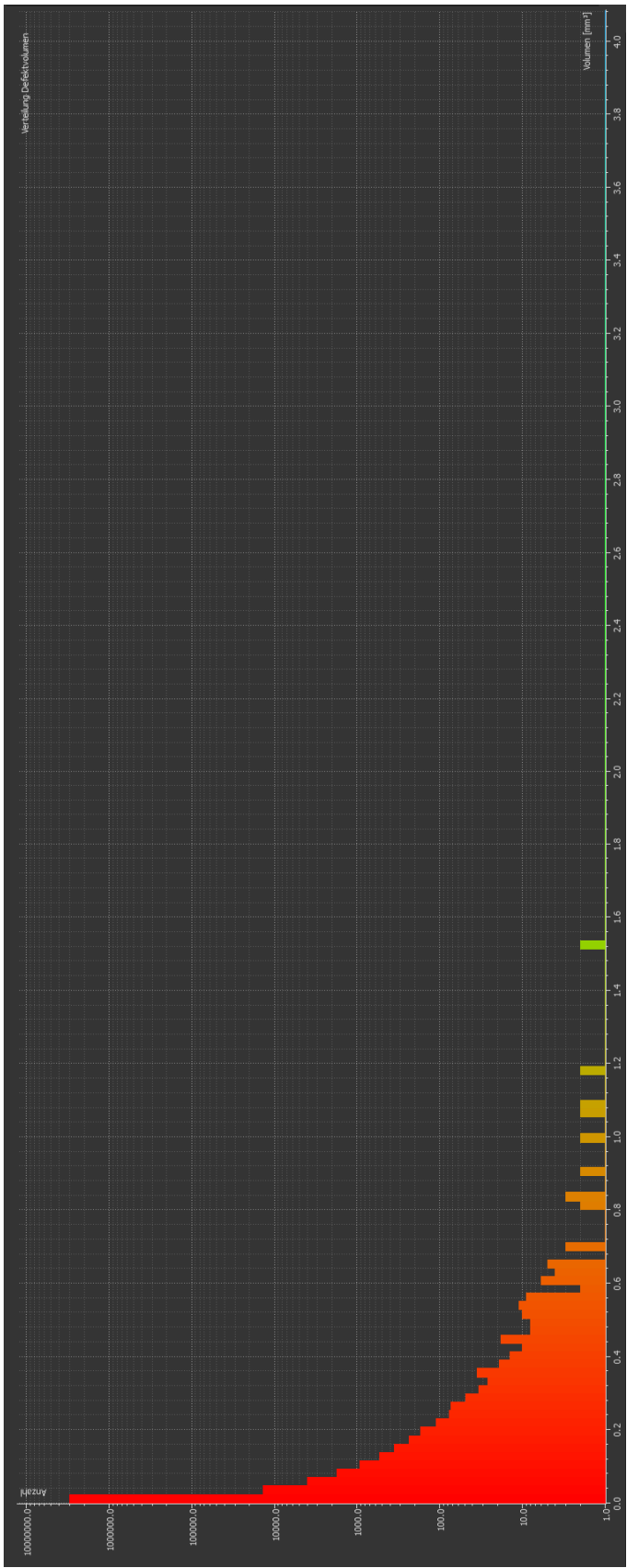


A17 – Computertomographie – Defektanalysen der Probe B-Mi

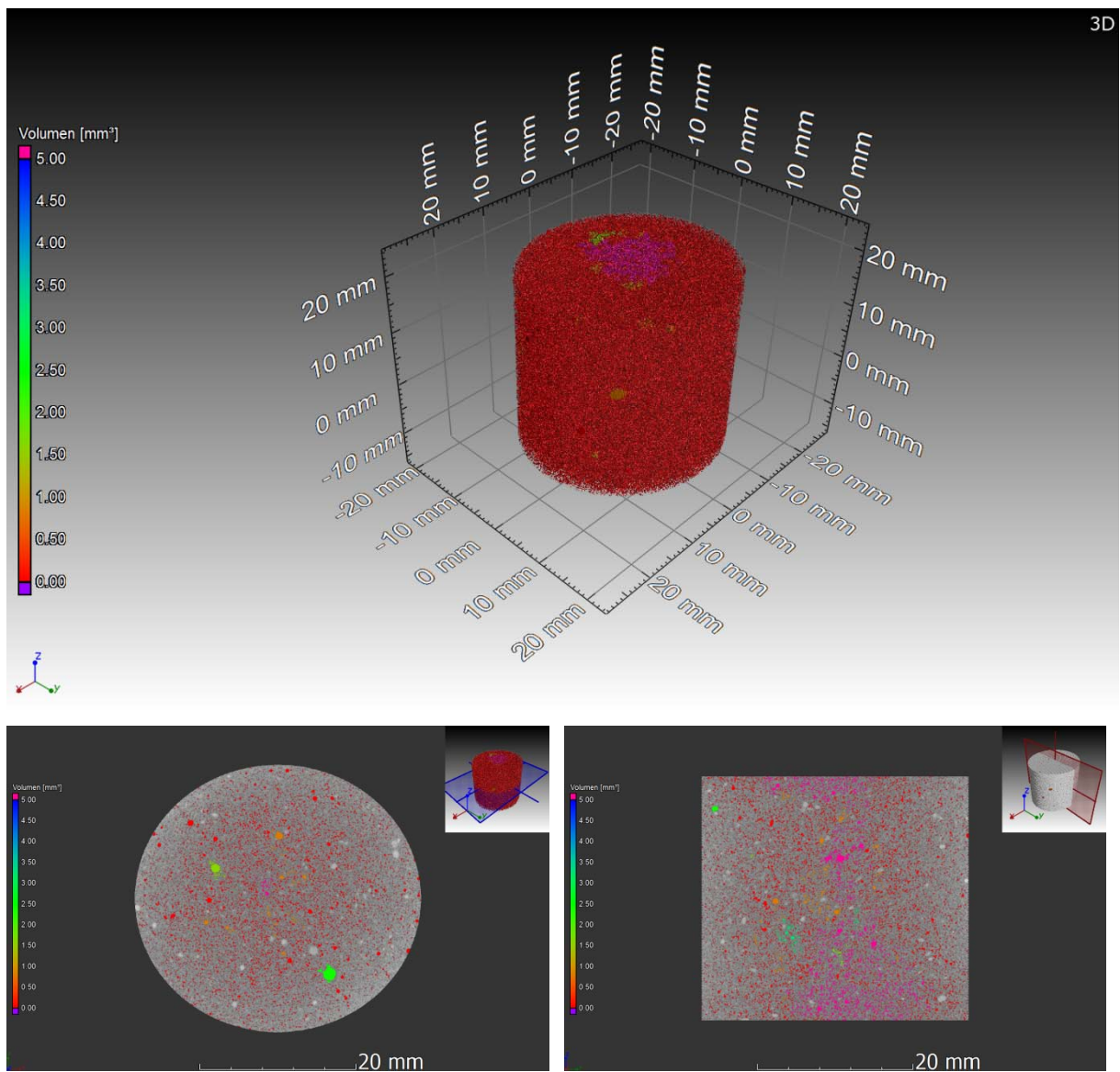


Probe B-Mi in der 3D-Ansicht (oben) und im Schnitt (links: x-y-Ebene, rechts: y-z-Ebene) - rekonstruiert mit einer Auflösung von 0,0345810 mm

A18 – Computertomographie – Häufigkeitsverteilung der Poren der Probe B-Mi



A19 – Computertomographie – Defektanalysen der Probe C-Mi

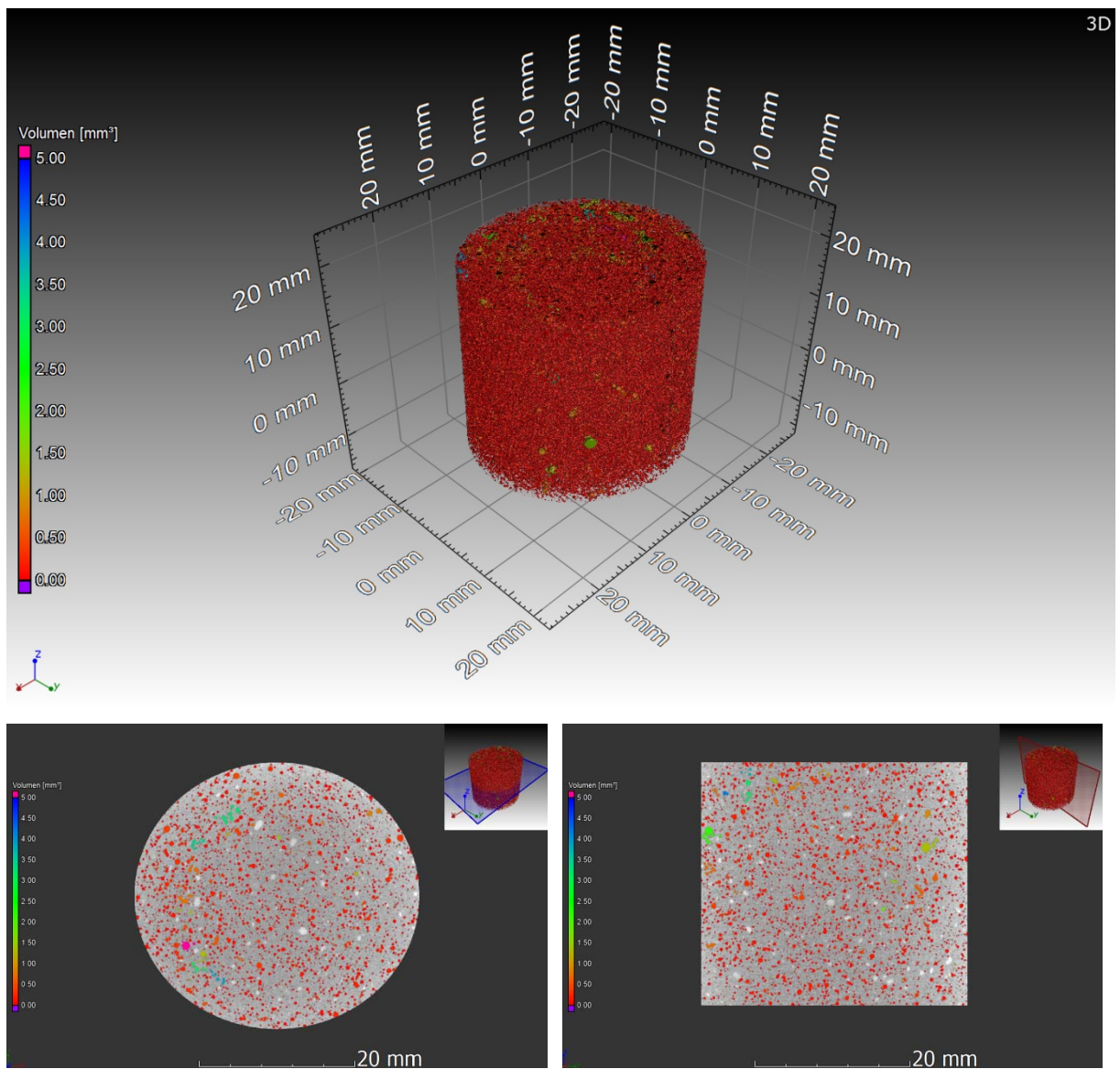


Probe C-Mi in der 3D-Ansicht (oben) und im Schnitt (links: x-y-Ebene, rechts: y-z-Ebene) - rekonstruiert mit einer Auflösung von 0,0384620 mm

A20 – Computertomographie – Häufigkeitsverteilung der Poren der Probe C-Mi

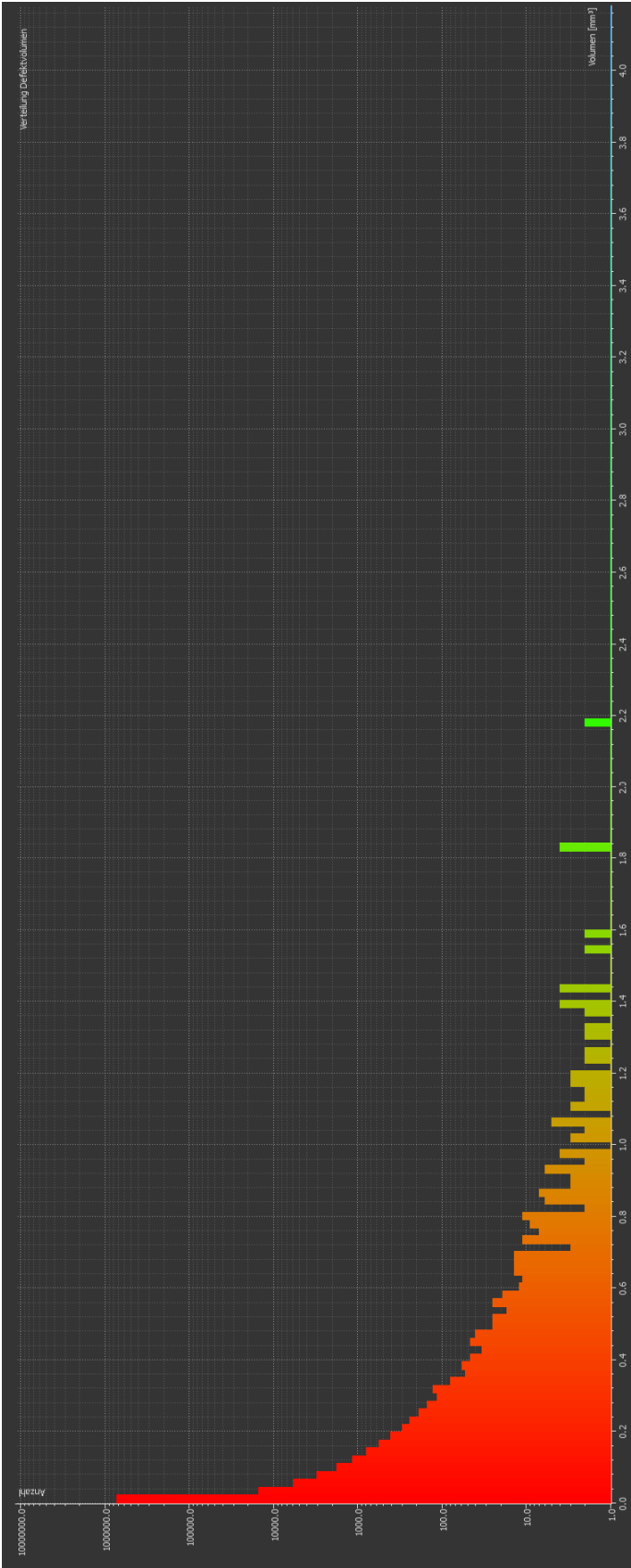


A21 – Computertomographie – Defektanalysen der Probe D-Mi

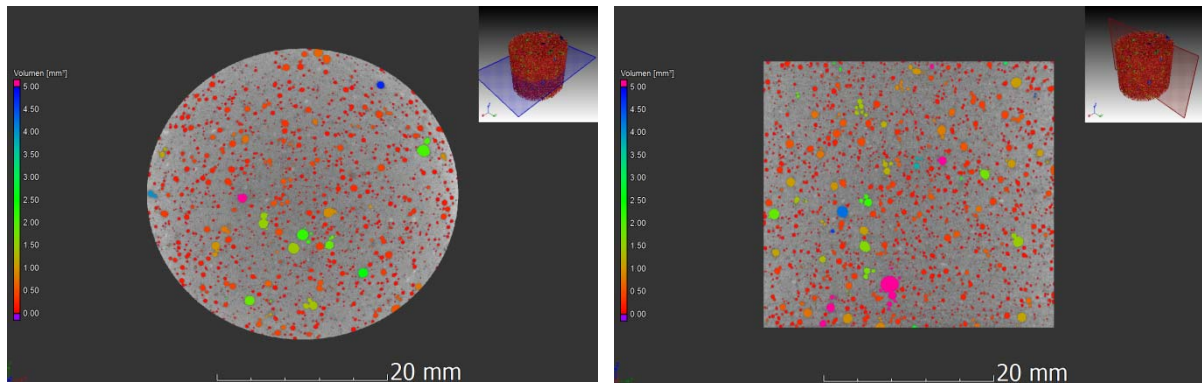


Probe D-Mi in der 3D-Ansicht (oben) und im Schnitt (links: x-y-Ebene, rechts: y-z-Ebene) - rekonstruiert mit einer Auflösung von 0,0384620 mm

A22 – Computertomographie – Häufigkeitsverteilung der Poren der Probe D-Mi

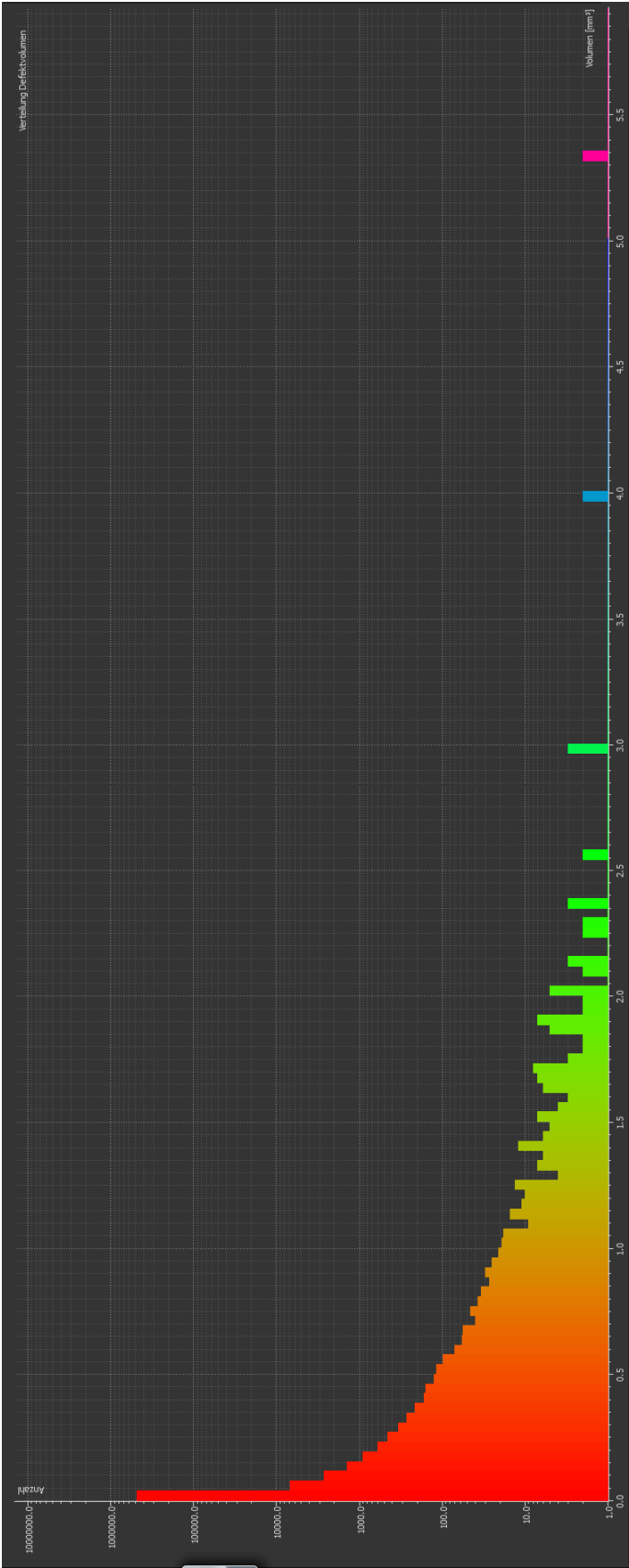


A23 – Computertomographie – Defektanalysen der Probe 1-Mi

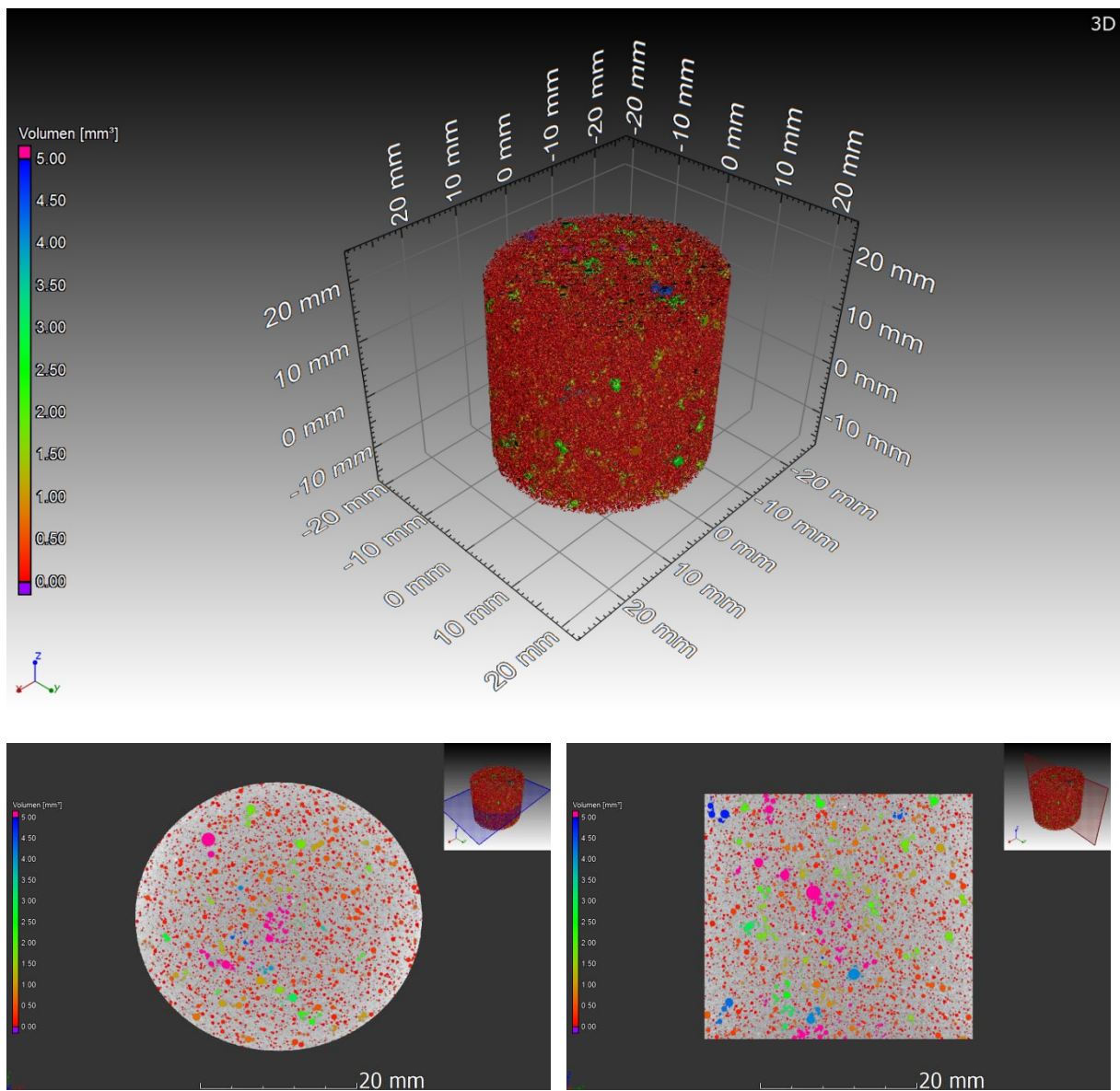


Probe 1-Mi in der 3D-Ansicht (oben) und im Schnitt (links: x-y-Ebene, rechts: y-z-Ebene) - rekonstruiert mit einer Auflösung von 0,0384610 mm

A24 – Computertomographie – Häufigkeitsverteilung der Poren der Probe 1-Mi

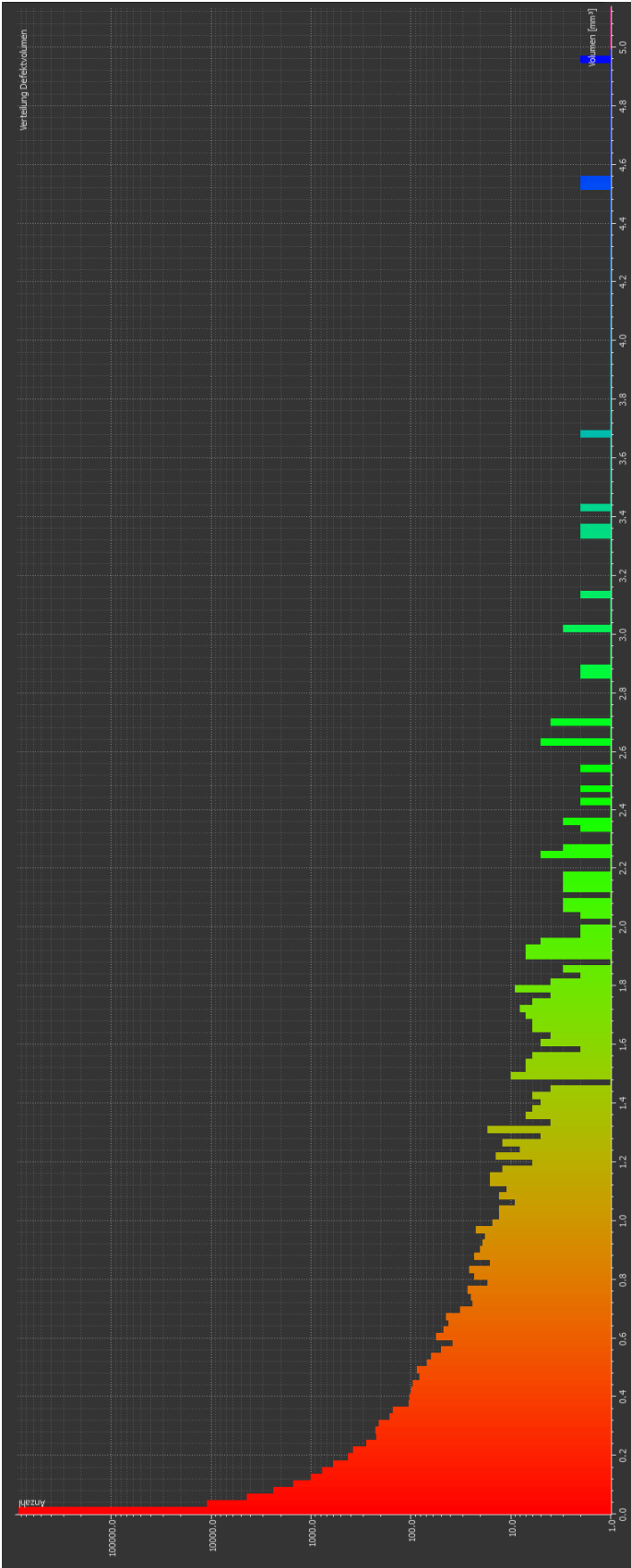


A25 – Computertomographie – Defektanalysen der Probe 2-Mi

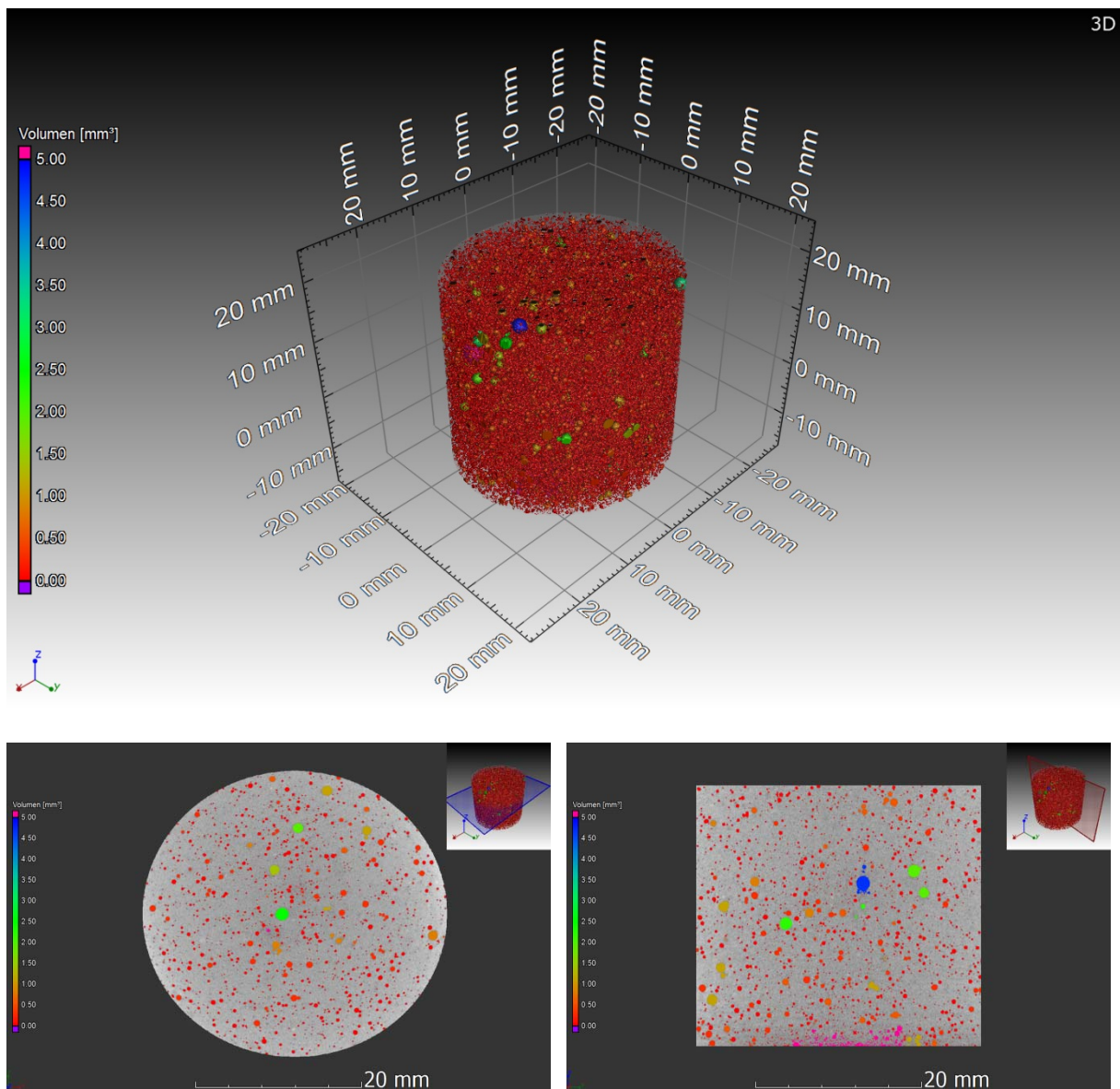


Probe 2-Mi in der 3D-Ansicht (oben) und im Schnitt (links: x-y-Ebene, rechts: y-z-Ebene) - rekonstruiert mit einer Auflösung von 0,0384616 mm

A26 – Computertomographie – Häufigkeitsverteilung der Poren der Probe 2-Mi

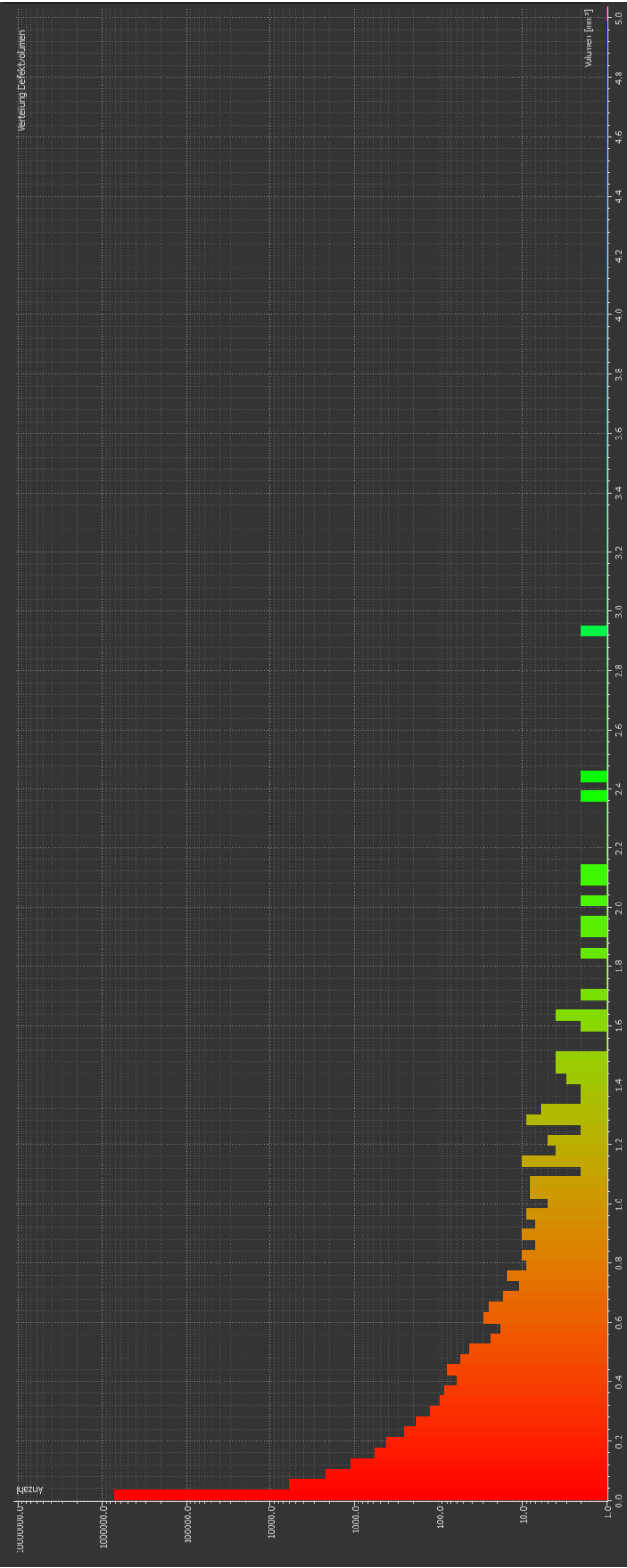


A27 – Computertomographie – Defektanalysen der Probe 3-Mi

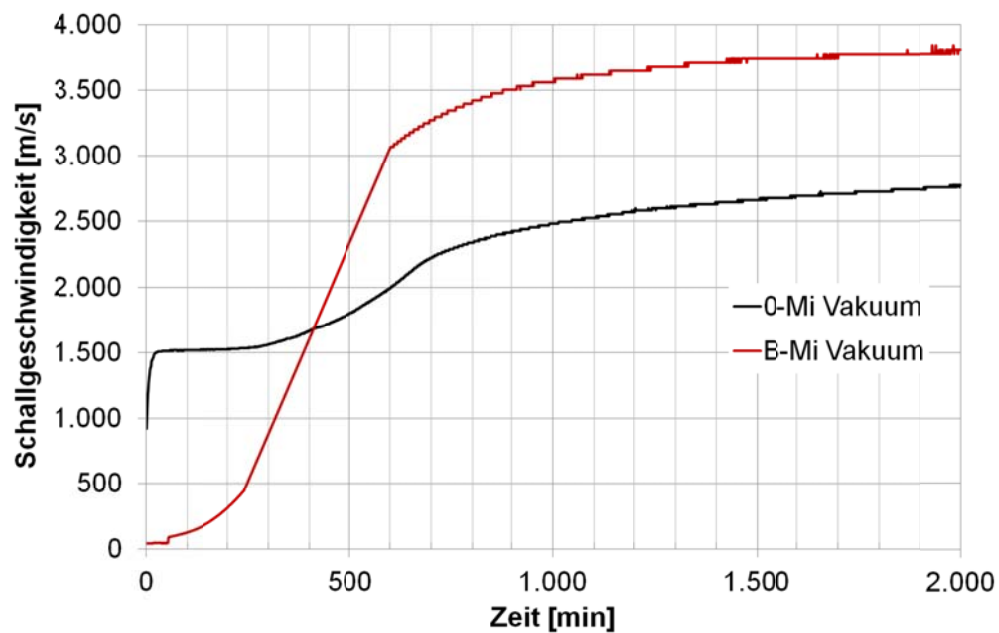


Probe 3-Mi in der 3D-Ansicht (oben) und im Schnitt (links: x-y-Ebene, rechts: y-z-Ebene) - rekonstruiert mit einer Auflösung von 0,0384616 mm

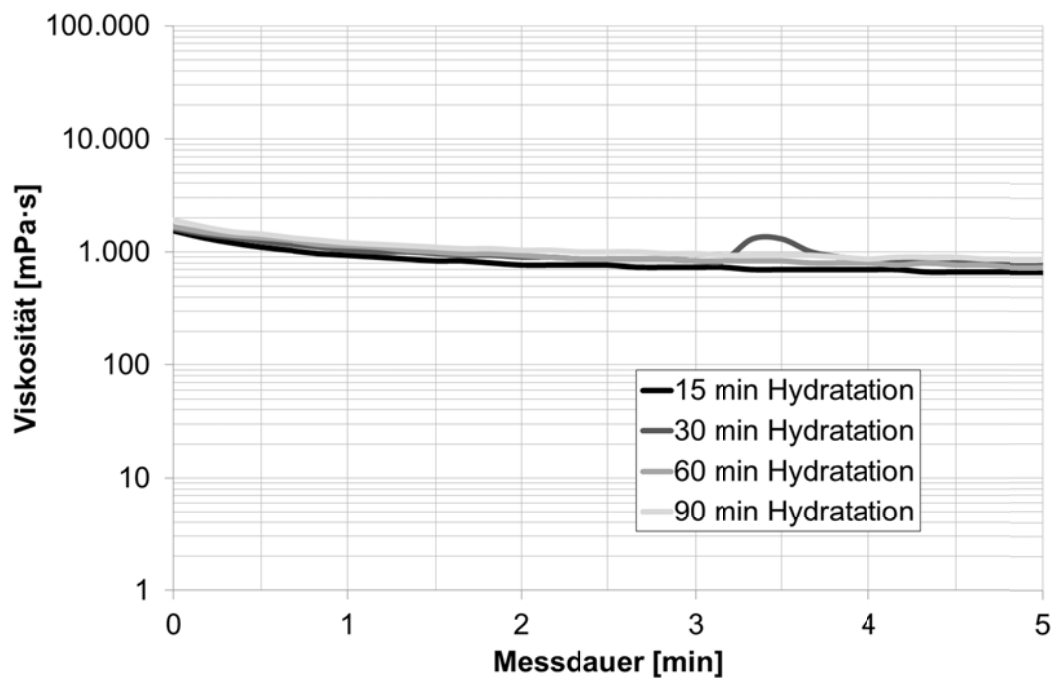
A28 – Computertomographie – Häufigkeitsverteilung der Poren der Probe 3-Mi



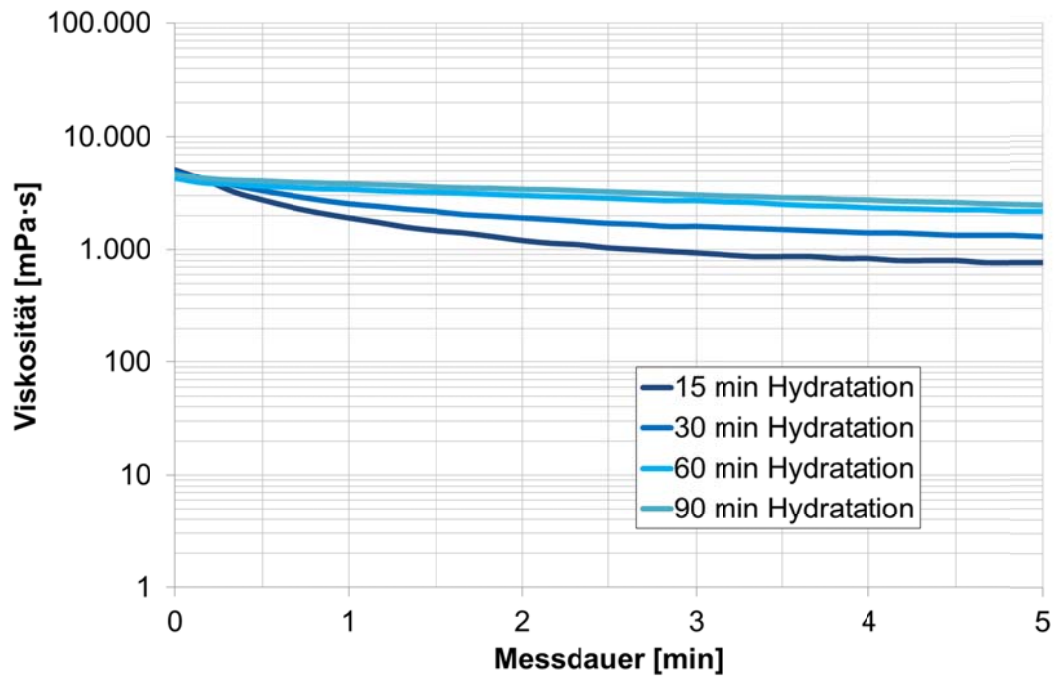
A29 – Ultraschalllaufzeit von 0-Mi und B-Mi, nach 5 Minuten unter Vakuum



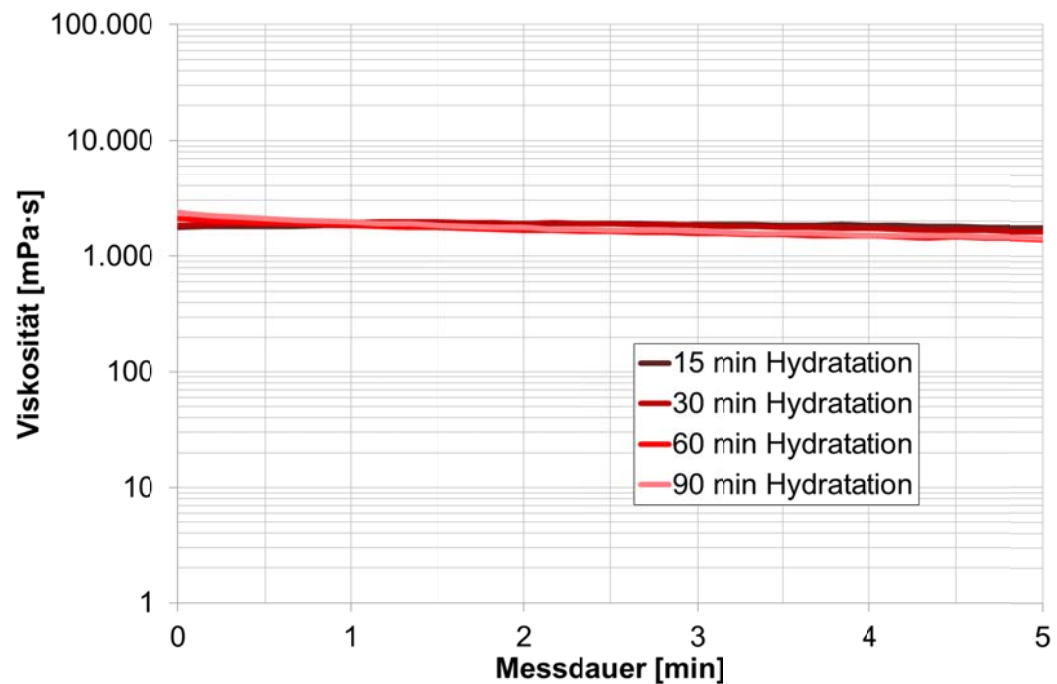
A30 – Viskosität der Referenzprobe 0-Mi zu verschiedenen Zeitpunkten der frühen Hydratation



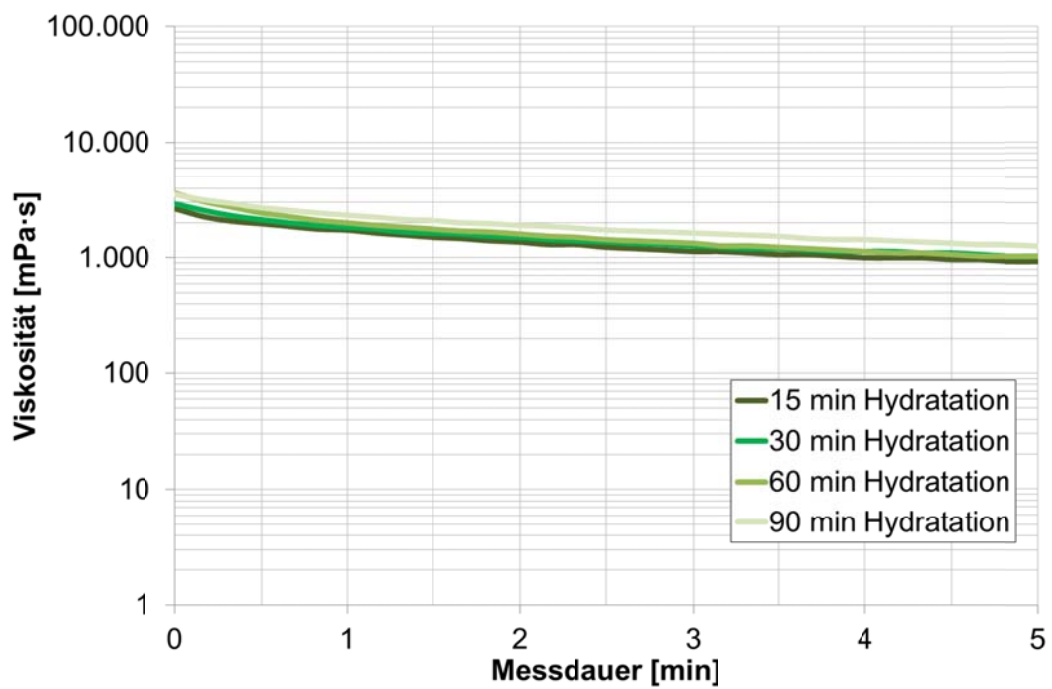
A31 – Viskosität des Leimes A-Mi zu verschiedenen Zeitpunkten der frühen Hydratation



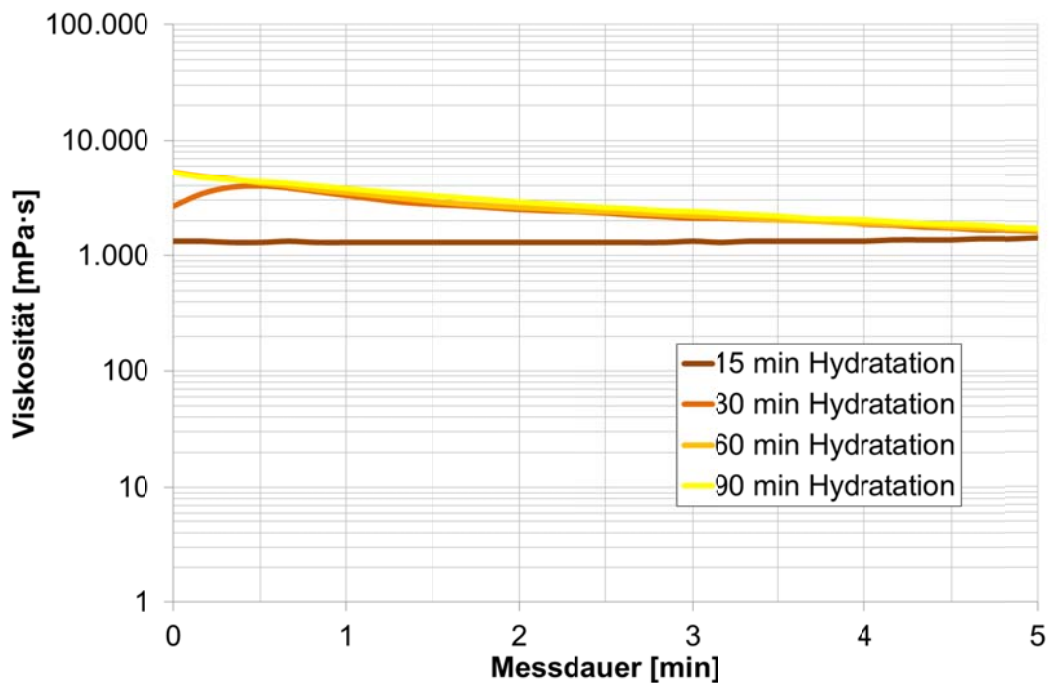
A32 – Viskosität des Leimes B-Mi zu verschiedenen Zeitpunkten der frühen Hydratation



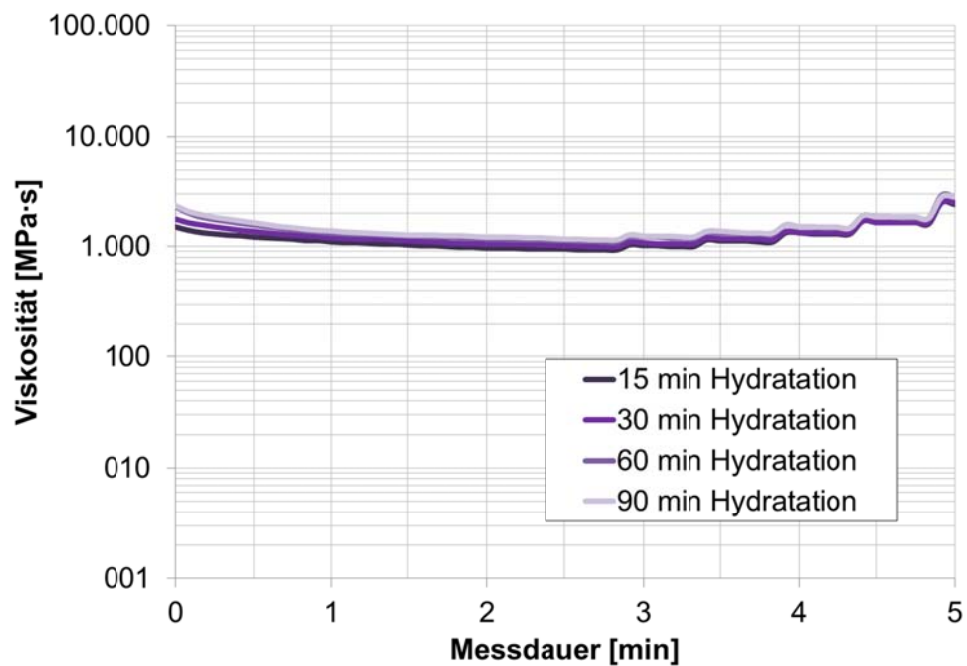
A33 – Viskosität des Leimes C-Mi zu verschiedenen Zeitpunkten der frühen Hydratation



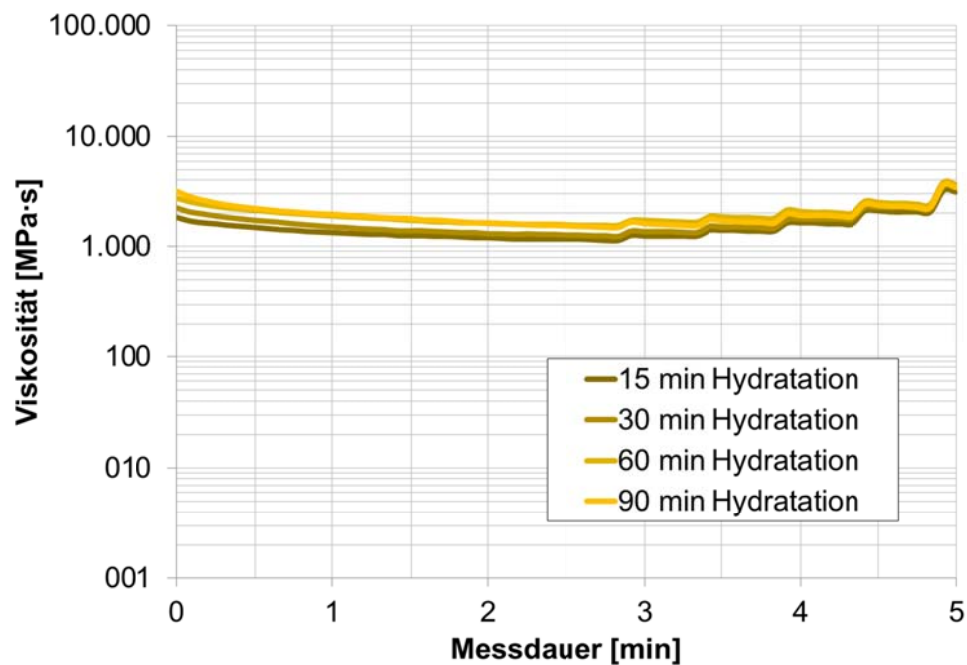
A34 – Viskosität des Leimes D-Mi zu verschiedenen Zeitpunkten der frühen Hydratation



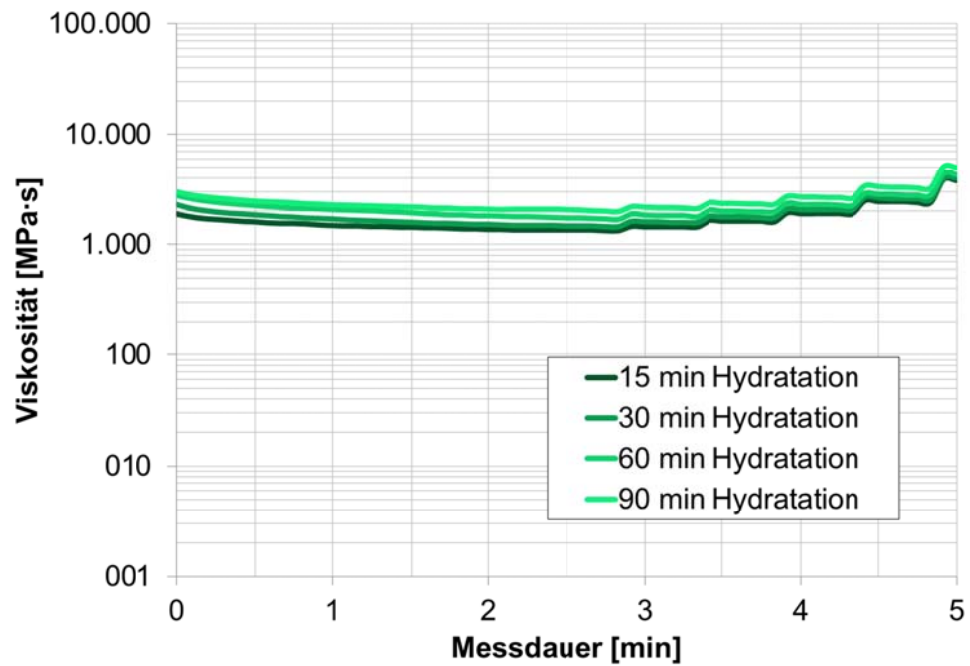
A35 – Viskosität des Leimes 1-Mi zu verschiedenen Zeitpunkten der frühen Hydratation



A36 – Viskosität des Leimes 2-Mi zu verschiedenen Zeitpunkten der frühen Hydratation



A37 – Viskosität des Leimes 3-Mi zu verschiedenen Zeitpunkten der frühen Hydratation



A38 – Ionenkonzentration des Serums der Dispersion C-VCE

Ionenkonzentration des Serums der Dispersion C-VCE [mg/l]		
Na	SO ₄	Cl
403	467	235

A39 – Herstellung der Polymerdispersionsverdünnungen für Ladungstitrationen mittels PCD

Dispersion A-VAc/E

Feststoffgehalt der Dispersion [%]	Einwaage Dispersion A-VAc/E [g]	Einwaage deionisiertes Wasser [g]	Einwaage echte Porenlösung [g]
58,5	5,004	9,553	0
	5,003	8,601	0,964
	4,998	7,641	1,907
	5,003	6,692	2,962
	5,004	5,733	3,824
	5,004	4,809	4,787
	5,003	3,819	5,728
	5,000	2,863	6,692
	5,000	1,937	7,645
	4,999	0,942	8,594

Dispersion B-VAc/E

Feststoffgehalt der Dispersion [%]	Einwaage Dispersion B-VAc/E [g]	Einwaage deionisiertes Wasser [g]	Einwaage echte Porenlösung [g]
53,1	4,999	8,292	0
	5,009	7,842	0,41
	4,997	7,452	0,827
	4,996	6,633	1,657
	4,998	5,787	2,481

Dispersion C-VCE

Feststoffgehalt der Dispersion [%]	Einwaage Disper- sion C-VCE [g]	Einwaage deionisier- tes Wasser [g]	Einwaage echte Porenlösung [g]
49,5	5,001	9,554	0
	0,5	17,00	0,262
	0,505	16,999	0,514
	0,501	17,005	0,757
	0,499	17,002	1,003
	5,005	8,606	0,956

Dispersion D-SA

Feststoffgehalt der Dispersion [%]	Einwaage Disper- sion D-SA [g]	Einwaage deionisier- tes Wasser [g]	Einwaage echte Porenlösung [g]
49,5	5,005	9,573	0
	5,008	8,628	0,964
	5,007	7,644	1,907
	5,010	6,697	2,974
	5,010	5,743	3,832
	4,995	4,831	4,789

A40 – Herstellung der PVOH-Lösungen für Ladungstitrationsen mittels PCD

PVOH 1

Feststoffgehalt der Dispersion [%]	Einwaage PVOH 1 [g]	Einwaage deionisiertes Wasser [g]	Einwaage echte Porenlösung [g]
17,9	1,006	9,564	0
	1,001	8,618	0,963
	1,005	7,660	1,964
	1,012	6,692	2,953
	1,001	5,771	3,827
	1,017	4,825	4,788

PVOH 2

Feststoffgehalt der Dispersion [%]	Einwaage PVOH 2 [g]	Einwaage deionisiertes Wasser [g]	Einwaage echte Porenlösung [g]
18,5	1,013	9,550	0
	1,001	8,608	0,977
	1,011	7,640	1,985
	1,001	6,690	2,972
	1,003	5,739	3,837
	1,012	4,826	4,776

PVOH 3

Feststoffgehalt der Dispersion [%]	Einwaage PVOH 3 [g]	Einwaage deionisiertes Wasser [g]	Einwaage echte Porenlösung [g]
9,1	1,001	9,539	0
	0,506	17,009	0,254
	0,499	17,028	0,499
	0,503	17,009	0,752
	0,504	17,003	1,004
	0,500	17,034	1,264
	0,498	17,001	1,495
	0,500	17,032	1,749

EHRENWÖRTLICHE ERKLÄRUNG ZU MEINER DISSERTATION

Ich erkläre hiermit ehrenwörtlich, dass ich die vorliegende Arbeit ohne unzulässige Hilfe Dritter und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe. Die aus anderen Quellen direkt oder indirekt übernommenen Daten und Konzepte sind unter Angabe der Quelle gekennzeichnet.

Bei der Auswahl und Auswertung folgenden Materials haben mich die nachstehend aufgeführten Personen in der jeweils beschriebenen Weise unentgeltlich unterstützt:

1. Fachliche Diskussion von Ergebnissen und Bewertungsansätzen
Prof. Dr.-Ing. A. Osburg und Dr. rer. nat. I. Müller
2. Computertomographische Analysen
Dipl.-Med.-Sys.-Wiss. C. Hadlich
3. Röntgendiffraktometrische Analysen
Dr. rer. nat. H. Kletti und Dipl.-Ing. (FH) S. Stäblein
4. Rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen
Dr. rer. nat. B. Möser und Dipl.-Ing. C. Matthes
5. Atomemissionsspektrometrie
G. Bohne und U. Maaßen
6. Suspensions- und Dispersionsanalytik
R. Saalfeld
7. Lasergranulometrische Untersuchung von mineralischen und polymeren Ausgangsstoffen inkl. Auswertung der kumulierten und differentiellen Partikelgrößenverteilungen
Dr.-Ing. E. Linß und S. Hillemann

Weitere Personen waren an der inhaltlich-materiellen Erstellung der vorliegenden Arbeit nicht beteiligt. Insbesondere habe ich hierfür nicht die entgeltliche Hilfe von Vermittlungs- bzw. Beratungsdiensten (Promotionsberater oder anderer Personen) in Anspruch genommen. Niemand hat von mir unmittelbar oder mittelbar geldwerte Leistungen für Arbeiten erhalten, die im Zusammenhang mit dem Inhalt der vorgelegten Dissertation stehen.

Die Arbeit wurde bisher weder im In- noch im Ausland in gleicher oder ähnlicher Form einer anderen Prüfungsbehörde vorgelegt.

Ich versichere ehrenwörtlich, dass ich nach bestem Wissen die reine Wahrheit gesagt und nichts verschwiegen habe.

Weimar, 30. Januar 2017

Ulrike Schirmer